

Description microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

Partie I

Théorie cinétique des gaz

1 Modèle moléculaire du gaz : une histoire d'échelles

Il vous semble aujourd'hui évident que la matière toute entière est constituée de molécules qui peuvent se déplacer les unes à côté des autres (pour un gaz par exemple). Néanmoins, cette vision des choses est relativement récente (elle ne s'est imposée qu'au début du xx^e siècle portée notamment par la physique quantique) et cela ne vous semble « évident » que parce que l'on vous le répète depuis l'école primaire... La théorie en vigueur auparavant était que la matière et notamment les fluides étaient continus, c'est-à-dire que le fluide était divisible en d'aussi petits volumes que nécessaire sans perdre son comportement « usuel ». Et effectivement, toutes les expériences réalisées pour subdiviser un fluide autant qu'on le pouvait ne purent mettre en évidence l'hypothèse atomique. Comment peut-on réconcilier ces deux points de vue *a priori* complètement opposés ?

Tout simplement en prenant en compte que à notre échelle, le nombre d'atome présents dans un volume de fluide donné est tout bonnement astronomique : $6 \cdot 10^{23}$ molécules dans une seule mole de matière... Ça en laisse de la place pour subdiviser notre fluide macroscopique en un paquet de petits volumes et pourtant toujours avoir l'impression que le fluide est gentiment continu et non constitué de petites boules individuelles et séparées. On peut donc définir une échelle de grandeur intermédiaire qu'on nommera « échelle mésoscopique » très petite à notre échelle (macroscopique) de sorte que l'on puisse considérer ces volumes comme élémentaires du point de vue mathématique, mais contenant encore suffisamment de particules¹ pour qu'il puisse être considéré comme immense à l'échelle microscopique², de sorte que les aspects corpusculaires du comportement du fluide ne puissent pas encore se faire sentir. À cette échelle, on peut encore raisonner sur le fluide comme un milieu continu et pourtant regarder le volume comme élémentaire dans les calculs mathématiques, ce qui permet à tous ces raisonnements pronant la continuité de la matière d'obtenir des résultats tout à fait probants à notre échelle.

SCHEMA

1. Disons de l'ordre de 10^{12} par exemple, ce qui fait 10 fois plus que le nombre d'étoiles dans la Voie Lactée.
2. Celle des molécules.

Calculons quelques ordres de grandeur pour fixer les idées. Pour un gaz parfait dans les conditions usuelles de températures et de pression³, le volume contenant une mole du gaz est de $V_m = 24,0$ L. Ainsi, comme il y a $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ molécules dans une mole, chaque molécule occupe un volume $V_m / \mathcal{N}_A = 4,0 \cdot 10^{-26}$ m³ soit un cube de $\sqrt[3]{V_m / \mathcal{N}_A} = 3,4 \cdot 10^{-9}$ m = 3,4 nm de côté. Le volume mésoscopique (avec ses 10^{12} molécules) dont on parlait tout à l'heure aura un volume $10^{12} \times V_m / \mathcal{N}_A = 4,0 \cdot 10^{-14}$ m³ soit un cube de 34 μm de côté de taille effectivement très petite à notre échelle mais contenant encore suffisamment de molécules pour que prime le comportement statistique global.

Ceci étant dit, on a considéré toutes les molécules du gaz comme statiques, ce qu'elles ne sont pas en pratique. On peut alors se poser la question : quelle distance va donc parcourir une molécule avant d'en rencontrer une autre et subir un choc? Pour répondre à cette question, on va modéliser toutes nos petites molécules comme des billes dures de diamètres d (disons $d = 1\text{\AA} = 10^{-10}$ m pour fixer les idées). On va aussi se focaliser sur une seule d'entre elles qui a le droit de bouger alors que toutes les autres sont (mystérieusement) figées sur place.

SCHEMA

Le schéma montre que notre boule mobile va pouvoir toucher toute autre boule qui se trouverait dans un cylindre dont la section est de rayon d . Or si on connaît la densité moléculaire $n^* = \mathcal{N}_A / V_m$ (le nombre de molécule par unité de volume), on sait que notre bolide pourra, en moyenne, parcourir une distance ℓ telle que l'on soit sûr qu'il y ait au moins une autre boule dans le volume balayé par le cylindre, c'est-à-dire vérifiant

$$n^* \times \pi d^2 \times \ell = 1 \quad \text{soit} \quad \ell = \frac{1}{n^* \pi d^2} = \frac{V_m}{\mathcal{N}_A \pi d^2} = 1,3 \text{ } \mu\text{m}$$

On se rend bien compte ici qu'une molécule peut en fait se déplacer relativement loin dans un gaz avant d'en croiser une autre, ce qui justifie l'idée intuitive que l'on se fait de la « place » disponible pour une molécule dans un gaz comparé à la même molécule dans un liquide (où le libre parcours moyen sera 1000 fois plus faible car le milieu est environ 1000 fois plus concentré).

2 Modèle du gaz parfait

La physique des gaz parfaits est une physique de l'inexistant : aucun gaz ne respecte la loi $PV = nRT$ pour toutes températures et pressions mais aux pressions évanescences, cette dernière relation constitue une excellente approximation. On va par la suite essayer de retrouver la loi des gaz parfait en partant du modèle microscopique suivant : on appelle gaz parfait un gaz constitué de molécules

- identiques⁴;
- ponctuelles;
- sans interactions entre elles.

Concernant le caractère ponctuel, on verra que la prise en compte du caractère non ponctuel va modifier le comportement du gaz quand on le confine dans un volume qui n'est plus largement supérieur au volume effectivement occupé par les « boules dures » représentatives des molécules (ce sera le modèle dit de « Van der Waals »).

3. CUTP : $T = 20^\circ\text{C} = 293$ K et $P = P_{\text{atm}} = 1,013$ bar = $1,013 \cdot 10^5$ Pa ici, mais le détail de la définition peut varier...

4. On va rapidement montrer qu'on peut généraliser le concept à un gaz multimoléculaire à condition de considérer la masse moyenne des molécules dont le caractère ponctuel gomme de toutes façons toutes les autres différences.

Concernant l'absence d'interactions, il faut tout de même prendre en compte les « chocs » entre particules qui sont responsable de la « thermalisation » du milieu, c'est-à-dire des échanges d'énergie menant toujours à la même distribution des vitesses des molécules comme discuté dans la section suivante. Certaines définitions peuvent être plus strictes et laisser ce rôle aux chocs avec les parois du récipient dans lequel se trouve le gaz, mais on aurait peine alors à représenter l'atmosphère comme un gaz parfait (seul le bas du « récipient » étant présent dans ce cas).

3 Distribution des vitesses

Soit un volume élémentaire⁵ dV du système, petit à l'échelle macroscopique mais suffisamment grand à l'échelle microscopique pour que le nombre de particules contenues soit grand (on parle de volume *mésoscopique*). Soit $\{\vec{v}_i\}$ l'ensemble des vitesses des particules contenues dans ce volume. On a alors les propriétés suivantes :

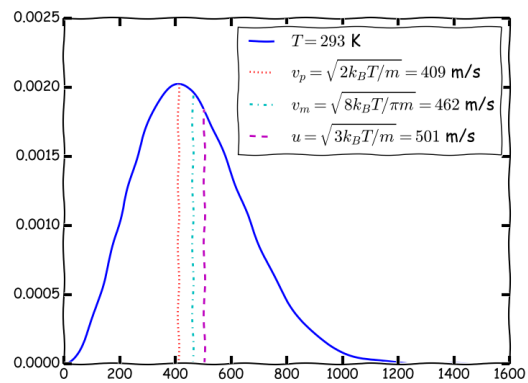
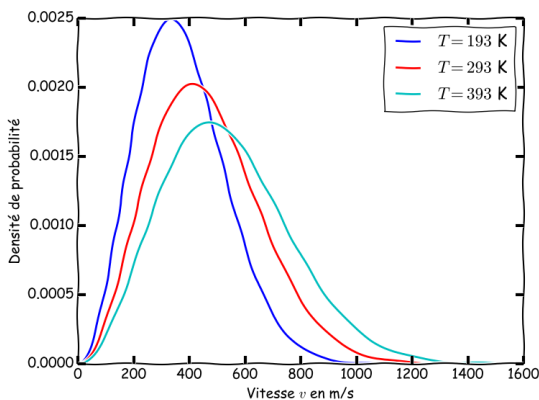
- ① La probabilité de trouver une particule de vitesse v donnée est indépendante du temps⁶. On dit que la distribution statistique des vitesses est **stationnaire**.
- ② La probabilité de trouver une particule avec le vecteur vitesse $\vec{v}$ est indépendante du volume élémentaire dV considéré. On dit que la distribution des vitesses est **homogène**.
- ③ Toutes les directions de l'espace sont équiprobables pour le vecteur vitesse $\vec{v}_i$. On dit que la distribution des vitesses est **isotrope**.

Quand on rassemble ces différentes propriétés avec un nombre suffisant de particules ne pouvant interagir que via des chocs, on se retrouve rapidement avec une distribution statistique des vitesses dites de « Maxwell-Boltzmann » telle que la probabilité $d\mathcal{P}$ d'obtenir une vitesse v à dv près s'écrive

$$d\mathcal{P} = D(v) dv \quad \text{avec} \quad D(v) = A v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$

où la constante A de normalisation se débrouille pour que la somme (l'intégrale) de toutes les probabilités $d\mathcal{P}$ pour une vitesse v allant de 0 à l'infini vaille 1 (on est sûr que la norme de la vitesse est comprise entre 0 et l'infini)⁷.

L'important n'est pas tant la forme de la fonction⁸ que ses caractéristiques détaillées dans les deux graphiques suivants



5. En seconde année et dans certaines parties de la littérature, il est usuel de noter un tel élément de volume $d\tau$ plutôt que dV . Mais comme on a pour le moment l'habitude que τ soit associé à un temps, on va garder la notation dV . Néanmoins, faites attention à ne pas confondre le volume élémentaire dV avec l'incrément élémentaire de vitesse dv .

6. Ce ne sont pas toujours les mêmes atomes qui ont les mêmes vitesses, mais à un instant donné, il y en aura toujours le même nombre qui auront la vitesse v à dv près.

7. Cela donne $A = \frac{1}{\int_0^{+\infty} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv}$.

8. Bien qu'elle rappelle fortement l'expression de Boltzmann déjà croisée dans la chapitre 10 sous la forme $e^{-E_p/k_B T}$ alors qu'ici on a un terme en $e^{-E_c/k_B T}$.

On y remarque plusieurs vitesses caractéristiques :

- La « vitesse la plus probable v_p » qui correspond au maximum de la densité de probabilité, soit l'endroit où $\frac{dD}{dv} = 0$ et l'on trouve $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$.
- La « vitesse moyenne v_m », qui va être plus élevée que la vitesse la plus probable car les hautes vitesses, même en nombre plus restreint, vont avoir tendance naturellement à élever la moyenne. Elle est définie (quand $D(v)$ est correctement normalisée⁹) par

$$v_m = \int_0^{+\infty} v \times D(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

- La « vitesse quadratique moyenne u », qui sera la plus importante car, une fois tous les calculs faits, on se rend compte que c'est la seule qui compte car tout s'exprime en fonction de celle-ci, ce qui va nous permettre de produire un modèle simplissime qui a l'avantage de contenir toute la physique sans se perdre dans des calculs sans fin qui mèneraient aux mêmes résultats. Elle est donnée par¹⁰

$$u = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 \times D(v) dv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Pour de l'air à température ambiante, ces trois vitesses s'échelonnent de 400 à 500 m/s, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la vitesse du son dans l'air (340 m/s) et c'est logique puisque pour que le son puisse se propager, il faut que les molécules aient le temps de taper sur l'épaule de leur voisine pour leur dire « attention surpression : faire passer! ».

4 Pression cinétique

On va à présent tenter d'expliquer le concept de pression en l'interprétant comme la force exercée sur les parois du récipient suite aux chocs des molécules avec lesdites parois. Il existe un moyen mathématique de gérer le fait que chaque molécule a une vitesse choisie avec une certaine probabilité dans la distribution de vitesses précédente, mais c'est compliqué et les difficultés mathématiques risquent de mettre sous le tapis la physique sous-jacente qu'il vous faut maîtriser. On garde donc cela pour quand vous serez grands¹¹. Pour le moment, on va simplifier les choses au maximum en considérant que notre gaz parfait est constitué de particules telles que

- elles ont toutes même vitesses en norme et cette norme vaut la vitesse quadratique moyenne u définie précédemment¹². Cela s'écrit

$$\forall i, \quad \|\vec{v}_i\| = u$$

- Il n'y a que 3 directions de l'espace dans lesquelles les particules sont autorisées à se déplacer (soit 6 sens puisqu'il y a deux sens par direction). Cela s'écrit

$$\forall i, \quad \vec{v}_i = \pm u\vec{e}_x \quad \text{OU} \quad \pm u\vec{e}_y \quad \text{OU} \quad \pm u\vec{e}_z$$

- À tout instant, les chocs entre particules ou avec les parois se débrouillent pour que chaque direction contienne un nombre égal de particules. Si on note N le nombre total de particules, il y a en $N/6$ qui ont une vitesse $u\vec{e}_x$, $N/6$ avec $-u\vec{e}_x$, $N/6$ avec $u\vec{e}_y$, etc.

9. Si ce n'est pas le cas, on l'obtient aussi via $v_m = \frac{\int_0^{+\infty} v \times D(v) dv}{\int_0^{+\infty} D(v) dv}$

10. Là encore en supposant $D(v)$ correctement normalisée.

11. Vous ferez cela en cours de physique statistique une fois en école, vous verrez, c'est passionnant!

12. La vitesse quadratique se rapproche un peu de la valeur efficace vue en électricité puisqu'on regarde la valeur moyenne du carré des vitesses (et on reprend la racine pour bien obtenir une vitesse et non le carré d'une vitesse).

On va d'abord considérer le choc d'une unique particule sur une paroi située sur l'axe Oyz telle que le gaz soit à gauche.

SCHEMA

Ainsi, seules les particules avec une vitesse $+u\vec{e}_x$ pourront être sélectionnées pour frapper la paroi. Prenons une telle particule (donc de vitesse $\vec{v} = u\vec{e}_x$). On va supposer le choc élastique¹³, c'est-à-dire sans dissipation d'énergie cinétique et sans que la particule puisse se coller¹⁴ à la paroi. La particule (de masse m) passe donc d'une quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v} = +mu\vec{e}_x$ à une quantité de mouvement $\vec{p}' = m\vec{v}' = -mu\vec{e}_x$. Il y a donc une variation

$$\Delta\vec{p} = \vec{p}' - \vec{p} = -2mu\vec{e}_x$$

Supposons que le choc ait eu lieu sur un intervalle de temps δt . La variation de quantité de mouvement par unité de temps $\Delta\vec{p}/\delta t$ peut être assimilée à la force $\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{moléc}}$ que la paroi a exercé sur la molécule et vaut donc (par loi des actions réciproques) l'opposée de la force $\vec{f}_{\text{moléc} \rightarrow \text{paroi}}$ que la molécule a exercé sur la paroi. Ainsi,

$$\vec{f}_{\text{moléc} \rightarrow \text{paroi}} = -\frac{\Delta\vec{p}}{\delta t} = +\frac{2mu}{\delta t}\vec{e}_x$$

Essayons à présent de compter le nombre δN de molécules qui auront eu le temps de frapper la paroi durant l'intervalle de temps δt histoire de sommer leurs contributions et calculer la force totale exercée par le gaz sur la paroi. Toutes ces molécules¹⁵ doivent se trouver dans un volume cylindrique δV de section S et de longueur $u\delta t$, soit $\delta V = S \times u\delta t$

SCHEMA

Il y a dans ce petit volume δV un nombre $N \times \delta V/V$ de particules, mais seules $1/6^e$ d'entre elles vont dans le bon sens, soit

$$\delta N = \frac{1}{6} N \frac{\delta V}{V} = \frac{1}{6} n^* S u \delta t$$

où l'on a noté $n^* = N/V$ la densité volumique de particules dans le gaz. La force totale exercée sur la paroi s'écrit donc

$$\vec{F}_{\text{molécs} \rightarrow \text{paroi}} = \delta N \vec{f}_{\text{moléc} \rightarrow \text{paroi}} = \frac{1}{6} n^* S u \delta t \times \frac{2mu}{\delta t} \vec{e}_x = \frac{1}{3} n^* m u^2 \times S \vec{e}_x$$

13. Là encore, le calcul statistique complet sans cette hypothèse permet d'obtenir le même résultat global.

14. On dit « s'adsorber », avec un « d », ce n'est pas une erreur de frappe.

15. C'est là le point ultra-important de cette démonstration car vous referez constamment ce type de raisonnement en seconde année.

Si l'on identifie cette force avec la force de pression exercée sur une surface S par un champ uniforme de pression, à savoir $\vec{F} = P \times S \vec{e}_x$ pour la paroi considérée, alors on a l'expression de la pression cinétique

$$P_{\text{cin}} = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

qui est proportionnelle

- à la densité volumique de particule n^* ;
- à la masse individuelle m de chaque particule ;
- au carré de la vitesse quadratique moyenne u^2 dans le gaz ¹⁶

À retenir!

Outre le résultat et les proportionnalités indiquées, ce qu'il faut particulièrement retenir de cette « démonstration » est la manière de compter les particules susceptibles de frapper la surface S qui nous intéresse. Ce raisonnement de type « bilan » sera reproduit à de multiples occasions en seconde année et même en première année (voir cours T6 et l'expression du premier principe en écoulement stationnaire)

5 Température cinétique

De même que la pression a maintenant une définition en terme cinétique ¹⁷, on va donner une définition cinétique de la température :

La température T d'un gaz est une mesure de l'énergie cinétique moyenne de translation des particules le constituant.

En termes mathématiques, cela s'écrit, avec m la masse d'une seule particule

$$T = \alpha \langle E_c \rangle = \alpha \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \alpha \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \alpha \frac{1}{2} m u^2$$

Pour être cohérent avec l'expression de la distribution de Maxwell-Boltzmann, la constante de proportionnalité α est telle que ¹⁸

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

qui est la forme sous laquelle vous devez la retenir, pour pouvoir en extraire

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

où on a introduit la masse molaire M telle que $M = \mathcal{N}_A \times m$ et la constante R des gaz parfaits, liée à la constante k_B de Boltzmann par $R = \mathcal{N}_A \times k_B$. L'application numérique pour l'air ¹⁹ ($M = 29$ g/mol) à une température usuelle (20°C donc $T = 293$ K) donne $u \approx 500$ m/s, ce qui donne l'ordre de grandeur de la vitesse du son dans l'air comme on en a déjà discuté précédemment.

16. Cette dernière constatation étant un peu « ad hoc » puisque c'est la seule vitesse que l'on a introduit dans le modèle. Néanmoins, comme dit plus haut, un modèle plus élaboré abouti à la même conclusion.

17. La définition donnée au chapitre précédent était « phénoménologique », c'est-à-dire qu'elle s'appuyait directement sur les observations sans posséder de modèle sous-jacent permettant d'expliquer son origine.

18. Dans vos futurs cours de physique statistique, vous verrez qu'il y a une histoire de « un demi de $k_B T$ par degré de liberté », or ici il y a trois degrés de liberté de translation (x , y et z), d'où le $3/2$.

19. Attention à ne pas vous faire avoir avec la conversion de g/mol en kg/mol pour l'application numérique.

? Le saviez-vous?

À 300 K, on a déterminé que la vitesse quadratique moyenne d'un gaz de dioxygène est d'environ 500 m/s. En revanche, si l'on prend du dihydrogène (de masse molaire $M = 2 \text{ g/mol}$), la vitesse quadratique moyenne atteint les 1,9 km/s. Cela reste faible devant la vitesse de libération au niveau de la surface terrestre ($v_{\text{lib}} \approx 11,2 \text{ km/s}$), mais pour le cas du dihydrogène, la part de molécules dépassant cette valeur n'est plus forcément négligeable de sorte que la composante en dihydrogène de l'atmosphère « s'évapore » dans l'espace sur un temps géologique (les chocs repeuplant la partie qui s'envole au fur et à mesure). Sur la Lune où la vitesse de libération n'est plus que de 2,38 km/s, l'évaporation se fait sur une échelle de temps encore bien plus courte, même pour le dioxygène.

6 Équation d'état

L'équation d'état des gaz parfaits vous est bien connue. Elle s'écrit

$$PV = nRT$$

avec P la pression dans le gaz (exprimée en pascal *et non en bar*), V le volume de gaz considéré (en m^3 *et non en litres*), n la quantité de matière de gaz dans ce volume, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T la température absolue (en K *et non en celsius*). À partir des expressions des pression et température cinétiques, on peut la redémontrer. En effet, on a montré que

$$P_{\text{cin}} = \frac{1}{3} n^* \times m u^2$$

Or,
$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n \mathcal{N}_A}{V} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{soit} \quad m u^2 = 3 k_B T$$

On en déduit

$$P_{\text{cin}} = \frac{1}{3} \frac{n \mathcal{N}_A}{V} \times 3 k_B T = \frac{n \overbrace{\mathcal{N}_A k_B}^R T}{V} = \frac{nRT}{V}$$

On retrouve bien l'équation d'état des gaz parfait qui a été dérivée à partir d'un modèle purement moléculaire des gaz.

Partie II

Vocabulaire thermodynamique

1 Système thermodynamique

a) Définition

On appelle *système thermodynamique* Σ un ensemble de corps ou de particules contenus à l'intérieur d'une surface S fermée (mais déformable) définissant un volume V . Ce système doit contenir un grand nombre de particules (ou une assez grande quantité de matière) afin que l'on soit capable de définir des grandeurs macroscopiques telles que la pression P et la température T .

Exemple : il peut s'agir d'un gaz dans un récipient, mais aussi d'un résistor ou encore une masse d'eau contenue dans un certain volume. Vous êtes vous-même un système thermodynamique (relativement complexe).

b) Milieu extérieur, Univers

Le **milieu extérieur** à Σ est défini comme tout ce qui n'appartient pas à Σ .

L'**Univers** est la réunion du système et du milieu extérieur au système.

Achtung, Witze!

~~~~~ Tout est une histoire de définition... On demande à un ingénieur, un physicien et un mathématicien de construire un enclos pour y mettre des moutons.

~~~~~ L'ingénieur regroupe les moutons et construit une clôture autour.

~~~~~ Le physicien construit une palissade en ligne droite qui est en réalité un cercle de diamètre infini.

~~~~~ Le mathématicien construit une petite clôture autour de lui et se définit comme étant l'extérieur...

c) Système ouvert, système fermé, système isolé

On appelle **système ouvert** un système capable d'échanger de la matière avec le milieu extérieur. Vous êtes un exemple de système ouvert du fait, entre autres, de votre respiration.

On appelle **système fermé** un système n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur. Tout ensemble de particules maintenues de manière hermétique dans une boîte constitue un système fermé

On appelle **système isolé** un système n'échangeant ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur. Ses parois ne permettent pas le transfert d'énergie, notamment sous forme de chaleur, et sont donc nommées « parois athermanes²⁰ ». À noter que mis à part l'Univers dans son ensemble qui est isolé par hypothèse, tout autre système ne peut être qu'*approximativement* isolé.

d) Délimitations du système

Comme en mécanique, un exercice de thermo commence très souvent par une définition du système. Considérons par exemple une boîte hermétique contenant un gaz. On peut choisir de prendre comme système uniquement le gaz ou le gaz avec les parois de la boîte. Cela va changer légèrement les raisonnements puisque dans le premier cas le système peut recevoir de l'énergie via le contact avec les parois alors que dans le second cas, il en recevra de la part des choses que l'on va accoler sur les parois, nuance...

Autre exemple : une boîte percée avec du gaz à l'intérieur. On peut définir au choix le système à l'instant t comme étant

- le gaz contenu à cet instant à l'intérieur de la boîte (système ouvert puisque le nombre de particules dans la boîte varie au cours du temps) ;
- le gaz contenu initialement dans la boîte (système fermé constitué du gaz qui est encore à t dans la boîte ainsi que de celui qui s'est échappé). Ce dernier choix est plus compliqué à traiter dans certains cas car l'état du gaz n'est pas forcément le même selon qu'il est dans la boîte ou hors de la boîte.

SCHEMAS

²⁰. Au contraire, des parois permettant le transfert d'énergie, parfois, mais pas nécessairement, de manière parfaite sont appelées « parois diathermanes ».

2 État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression

Un système thermodynamique est dit en équilibre thermodynamique lorsque son état thermodynamique est stationnaire c'est-à-dire lorsque ses variables d'état sont définies et constantes au cours du temps et s'il n'y a aucun échange (énergie ou matière) avec le milieu extérieur.

Exemple : Considérons le mélange tonnant (mélange de O_2 et H_2 en proportions stoechiométriques). Ce mélange est à l'équilibre thermodynamique (T et P sont constants). On introduit une flamme : le mélange explose. Pendant la durée de l'explosion $P(t)$ et $T(t)$ varient au cours du temps. Après l'explosion, les valeurs de la pression et de la température deviennent constantes au bout d'un certain temps²¹ : on atteint un nouvel équilibre thermodynamique.

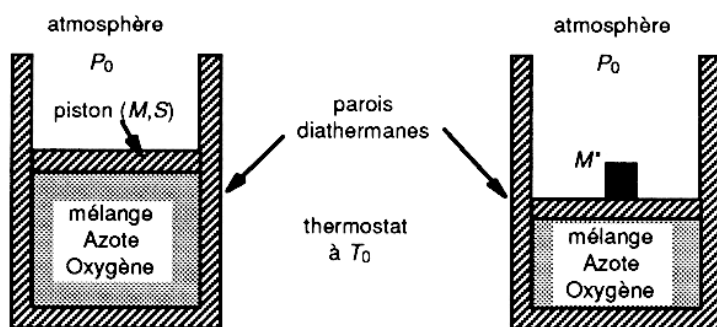
Dans le cas d'un système fluide où V , T et P sont les variables d'état ; si le fluide occupe à tout instant un volume V_0 (cas d'un gaz occupant tout un récipient de volume V_0), l'équilibre thermodynamique est donc atteint lorsque :

$$T = C^{te} = T_{eq} \quad \text{et} \quad P = C^{te} = P_{eq}$$

La première condition se nomme *équilibre thermique*, la seconde *équilibre mécanique*.

Pour la plupart des systèmes thermodynamiques fluides, l'équilibre thermodynamique est atteint quand les équilibres thermique et mécanique sont réalisés simultanément²².

Exemple : considérons, par exemple, quatre moles de diazote et une mole de dioxygène enfermées dans un cylindre vertical à parois diathermanes, clos par un piston de masse M et de surface S , qui peut glisser sans frottement dans le cylindre (dessin de gauche dans l'illustration ci-contre). Le système est constitué par le mélange gazeux diazote-dioxygène ainsi que les parois du récipient ; l'extérieur est formé par l'atmosphère, à la pression P_0 et à la température T_0 , et le piston.



Dire que le système est à l'équilibre thermodynamique signifie deux choses :

Il y a équilibre mécanique : la pression P_1 dans le cylindre est telle que la résultante des forces exercées sur le piston est nulle soit

$$P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

Il y a équilibre thermique : la température est uniforme dans le cylindre, et elle est égale à celle, T_0 de l'air extérieur. En effet, les parois étant diathermanes, elles autorisent les échanges d'énergie entre le système gazeux et l'air : ces échanges ne cesseront que lorsque le système aura la température de l'air T_0 .

Supposons que les contraintes extérieures du système soient modifiées. Par exemple, on pose sur le piston un bloc de masse M' (illustration de droite sur la figure précédente). Le piston n'est plus en équilibre, il va s'enfoncer et se mettre à osciller autour d'une nouvelle position d'équilibre. Il apparaît alors dans le mélange gazeux des tourbillons ; la pression varie d'un point à un autre du gaz, de même que la température : on ne peut plus parler de la pression du système $\bar{P}$ ou de la température du système $\bar{T}$. Celui-ci se trouve momentanément hors d'équilibre ; ses paramètres d'état ne sont donc plus définis. Les tourbillons dans le gaz sont à l'origine d'effets dissipatifs et le piston s'immobilise rapidement. Le gaz évolue donc vers un nouvel état d'équilibre que l'on peut parfaitement caractériser :

21. Ce temps est nommé « temps de relaxation » du système.

22. À noter que si le système est le siège d'une réaction chimique lente, on peut avoir équilibre thermique et mécanique sans que le système global soit à l'équilibre (=fin de la réaction), mais c'est un souci qui ne sera abordé que dans le cadre de la thermodynamique chimique en seconde année.

Il y a équilibre mécanique : la pression P_2 dans le cylindre est telle que la résultante des forces exercées sur le piston soit nulle, soit

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

Il y a équilibre thermique : la température est uniforme dans le cylindre, et elle est égale à celle de l'air extérieur (car les parois sont diathermanes).

3 Vitesse d'évolution, durée de relaxation

De manière générale la mise en équilibre mécanique se fait bien plus vite que la mise en équilibre thermique. Prenons l'exemple d'un avion en vol : en cas d'ouverture brutale d'un hublot sur l'extérieur, la pression va très rapidement (en quelques secondes) s'équilibrer avec l'extérieur (menant à une dépressurisation brutale de la cabine) alors que si on prend le même avion sur la terre ferme après son atterrissage à Hawaii (donc sans différentiel de pression avec l'extérieur, mais un différentiel de température important entre l'avion climatisé et l'extérieur), l'ouverture du même hublot n'amènera un équilibre de température qu'après un certain temps²³ de l'ordre de plusieurs minutes.

Cet état de fait va permettre de faire certaines approximations dans les exercices :

- Les équilibres de pression pourront être considérés comme quasi-instantanés²⁴
- Les équilibres de températures, au contraire, prendront du temps à se mettre en place, ce qui fait que certaines évolution pourront être considérées comme approximativement « adiabatiques », c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur. C'est par exemple le cas quand vous gonflez le pneu de votre roue de vélo, lors d'un épisode de pompage, les transferts thermiques engendrés par le différentiel de température entre extérieur et intérieur pourront être négligés en première intention.

4 Modes d'évolution

Quelques mots de vocabulaires qui peuvent être croisés dans les exercices avant qu'on ait le temps de les définir vraiment proprement dans le chapitre *T3* :

Évolution adiabatique : Évolution sans échange d'énergie sous forme de transfert thermique avec l'extérieur.



Attention!



Contrairement aux cas usuels de la vie courante^a, une évolution adiabatique se fera en général *avec variation* de température. En d'autres termes : Adiabatique ≠ Isotherme!

a. J'aurai l'occasion de le rappeler souvent...

Évolution quasistatique : Évolution telle que la pression et la température²⁵ puissent à tout instant être correctement définies dans tout le système.

Évolution isobare : Évolution à pression constante.

Évolution isotherme : Évolution à température constante (≠ adiabatique!).

Évolution isochore : Évolution à volume constant.

²³. Voir un temps certain.

²⁴. Sauf bien sûr si le but de l'exercice est justement de regarder l'évolution temporelle de la pression comme c'est le cas parfois dans ce chapitre...

²⁵. Mais souvent principalement la pression

5 Variables d'état d'un système thermodynamique

La description de l'état d'un système doit prendre en compte les propriétés physiques (et éventuellement chimiques) du système. A priori ce nombre de paramètres de description peut être important. On modélise le système en ne retenant que les paramètres (= variables d'état) ayant une influence sur la description du système.

Les grandeurs macroscopiques permettant de décrire un système thermodynamique à notre échelle sont appelées **variables d'état** (ou paramètres de description). Exemple : pour un gaz parfait (comme pour tout fluide) : pression P , volume V et température T .

L'**état** d'un système thermodynamique est déterminé par l'ensemble de ses variables d'état (pour un gaz parfait il s'agit du triplet (P, V, T)). C'est une n photographie z du système qui permet de rendre compte de toute l'information caractérisant le système à l'échelle macroscopique.

6 Grandeurs extensives et intensives

a) Définition

Les grandeurs macroscopiques relatives à un système thermodynamique se classent en deux catégories.

Les grandeurs extensives : ce sont des grandeurs relatives au système en entier et qui sont additives lors de la réunion de deux systèmes. Une telle grandeur est proportionnelle à la quantité de matière du système.

On peut aussi trouver cette définition plus formelle (mais équivalente) : soit X une grandeur physique, Σ_1 et Σ_2 deux systèmes disjoints ($\Sigma_1 \cap \Sigma_2 = \emptyset$).

$$X \text{ est une grandeur extensive} \iff X(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = X(\Sigma_1) + X(\Sigma_2)$$

Exemple : Le volume de deux pièces placées côte à côte dont on a ôté le mur commun est la somme des volumes de chacune des pièces.

La charge électrique q , la masse m , la quantité de matière n , le volume V sont tous des exemples de grandeurs extensives.

Les grandeurs intensives : ce sont des grandeurs qui peuvent être définies en chaque point M du système et qui sont indépendantes de la quantité de matière et de la taille du système. Ce sont des grandeurs locales (car définies en chaque point M du système) et non additives.

La pression $P(M)$, la température $T(M)$, la concentration, la masse volumique $\rho(M)$, le champ électrique $\vec{E}(M)$, le potentiel électrique $V(M)$ sont des exemples de grandeurs intensives.

b) Propriétés

- On ne peut additionner que des grandeurs de même nature (autrement dit, on ne peut pas additionner une grandeur intensive et une grandeur extensive).
- Le produit d'une grandeur intensive avec une grandeur extensive est extensif (exemple : PV).
- Le rapport de deux grandeurs extensives est intensif (exemple : $c = n/V$)
- L'inverse d'une grandeur intensive reste une grandeur intensive (exemple : le volume massique v qui est l'inverse de la masse volumique $\rho = m/V$).
- Si X désigne une grandeur extensive, fonction de grandeurs extensives $(E_i)_{i \in \llbracket 1; N \rrbracket}$ et intensives $(I_j)_{j \in \llbracket 1; M \rrbracket}$, alors

$$X(\lambda E_1, \dots, \lambda E_N, I_1, \dots, I_M) = \lambda X(E_1, \dots, E_N, I_1, \dots, I_M)$$

c) À savoir faire!

Connaissant une relation valable pour une mole d'un système, comment en déduire la relation pour n moles?

1. Repérer toutes les grandeurs *extensives* X dans la relation exprimée pour une mole.
2. La relation reste valable en remplaçant X par X_m (pour « X molaire », c'est-à-dire X divisé par la quantité de matière ici $n = 1$ mol).
3. On utilise le fait que par définition $X_m = X/n$ pour en déduire la relation pour n moles.

Exemples d'application :

1. L'équation d'état d'un gaz de Van der Waals s'écrit pour une mole

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

avec a et b deux constantes. Montrer que l'équation d'état pour n moles s'écrit

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

2. L'énergie interne²⁶ U d'une mole de gaz de Van der Waals monoatomique est donnée par

$$U = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V}$$

Trouver l'expression pour n moles de gaz.

d) Bilan de grandeurs extensives

Vous reprendrez cette section en détail l'année prochaine, mais l'idée est la suivante : si l'on considère l'évolution d'une grandeur extensive au cours du temps à l'intérieur d'une frontière donnée, alors la différence entre la valeur de cette grandeur à un instant t_1 et la valeur de cette même grandeur à un instant t_2 est donnée par la quantité qui est rentrée à laquelle on soustrait la quantité qui est sorti mais pour laquelle on ajoute la quantité qui a été créée et on soustrait celle qui a été consommée pendant cet intervalle de temps. En résumé, cela peut s'écrire

$$\Delta X = X(t_2) - X(t_1) = X_{\text{entrant}} - X_{\text{sortant}} + X_{\text{créé}} - X_{\text{consommé}}$$

Si on se restreint à une grandeur dite conservative (comme la masse²⁷ ou l'énergie) qui ne peut être créée ou consommée, il reste

$$\Delta X_{\text{conservatif}} = X_{\text{entrant}} - X_{\text{sortant}}$$

Et finalement, si on se restreint en outre à un système ne permettant pas l'échange de la quantité X avec l'extérieur (par exemple un système fermé pour la masse ou un système isolé pour l'énergie), cela devient encore plus simple

$$\Delta X_{\text{conservatif, sans échange}} = 0$$

26. On verra au chapitre *T4* que l'énergie interne est une grandeur extensive.

27. Dans des conditions habituelles...

7 Ordres de grandeur

On a déjà déterminé dans le chapitre précédent la masse volumique de l'air dans les conditions usuelles de température et de pression à savoir

$$\rho = \frac{MP}{RT} = 1,2 \text{ kg/m}^3 \approx 1 \text{ kg/m}^3$$

On peut alors en déduire la valeur du volume massique ν de l'air usuel

$$\nu = \frac{1}{\rho} = 0,86 \text{ m}^3/\text{kg} \approx 1 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Il faut aussi avoir en tête les mêmes ordres de grandeur pour l'eau :

$$\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg/L} = 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad \text{soit} \quad \nu_{\text{eau}} = 1 \text{ L/kg} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

Partie III

Énergie interne

1 Définition

D'un point de vue mécanique, un gaz Σ peut être considéré comme un ensemble de N particule de masse totale $M = \sum_i m_i$. Soit $\mathcal{R}$ le référentiel d'étude et $\mathcal{R}^*$ le référentiel barycentrique lié au système Σ . L'énergie mécanique de Σ dans le référentiel $\mathcal{R}$ s'écrit

$$E_m = E_{c,\text{tot}} + E_{p,\text{int}} + E_{p,\text{ext}}$$

où E_c est l'énergie cinétique totale, $E_{p,\text{int}}$ l'énergie potentielle dont dérivent les forces intérieures au système et $E_{p,\text{ext}}$ l'énergie potentielle dont dérivent les forces extérieures au système.

On a effleuré en mécanique le fait que l'énergie cinétique d'un système rigide pouvait s'écrire comme la somme de l'énergie cinétique liée au mouvement de son barycentre et de l'énergie cinétique de rotation autour du barycentre. Il existe en fait une version plus forte appelée « théorème de Koenig » qui stipule que

$$E_{c,\text{tot}} = E_{c,G} + E_c^*$$

où $E_{c,G} = \frac{1}{2} M \nu_G^2$ est l'énergie cinétique du barycentre du système et E_c^* est l'énergie cinétique des particules dans le référentiel barycentrique, c'est-à-dire avec les vitesses comptées par rapport à G. Cela permet de découpler le mouvement global (du barycentre G) de celui, local, *autour* du barycentre G. On peut alors rassembler les différents termes sous la forme

$$E_m = \overbrace{E_c^* + E_{p,\text{int}}}^U + \frac{1}{2} M \nu_G^2 + E_{p,\text{ext}} = U + E_{m,\text{macro}}$$

où l'on a séparé la contribution de l'énergie mécanique macroscopique (c'est-à-dire celle que l'on peut déterminer en regardant le mouvement du barycentre G et les forces extérieures qui s'appliquent au système) de l'énergie interne au système (c'est-à-dire celle qui n'est relative qu'au gaz, indépendamment de toute interaction avec l'extérieur). On a donc la définition suivante pour l'énergie interne

$$U = E_c^* + E_{p,\text{int}} = E_{c,\text{trans}}^* + E_{c,\text{rot}}^* + E_{\text{vib}}^* + E_{p,\text{int}}$$

où $E_{c,\text{trans}}^*$ est l'énergie cinétique liée à la translation des molécules dans la boîte, $E_{c,\text{rot}}^*$ l'énergie cinétique de rotation de la molécule sur elle-même (quand il s'agit d'un gaz polyatomique) et E_{vib}^* l'énergie liée à la vibra-

tion selon les liaisons chimiques²⁸ (aussi pour un gaz polyatomique). L'énergie interne correspond à l'énergie mécanique du gaz dans $\mathcal{R}^*$ en l'absence de forces extérieures, c'est-à-dire l'énergie mécanique microscopique.

Il est bon de noter qu'en général dans les problème de thermodynamique, le barycentre G est fixe de sorte que les énergies cinétiques (qu'on peut nommer énergies cinétiques d'agitation) dans $\mathcal{R}^*$ seront assimilables aux énergies cinétiques dans $\mathcal{R}$, ce que l'on fera dans la suite du cours.

2 Énergie interne des gaz parfaits

Dans un gaz parfait, les particules n'ont par hypothèse aucune interaction autres que les chocs les uns avec les autres. En particulier, aucune interaction entre particules qui ne dérive d'une énergie potentielle de sorte que l'on puisse écrire $E_{p,int} = 0$ et par conséquent

$$U_{GP} = E_{c,micro} = E_{c,trans} + E_{c,rot} + E_{vib}$$

a) Gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait monoatomique²⁹, les énergies cinétiques de rotation et de vibration sont nulles (l'atome n'ayant aucun axe autour duquel tourner ni aucune liaison à faire vibrer). L'énergie interne des N atomes du gaz de masses individuelles m se réduit donc à l'énergie cinétique de translation

$$U = E_{c,trans} = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = N \times \langle E_{c,i} \rangle$$

où $\langle E_{c,i} \rangle$ est l'énergie cinétique moyenne. Or par définition de la température cinétique, l'énergie cinétique moyenne vaut $3k_B T/2$ de sorte que

$$U_{GPM} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

avec $N = n \mathcal{N}_A$

Si l'on passe à l'énergie interne molaire U_m (donc par unité de quantité de matière), il vient qu'elle ne dépend *que* de la température sous la forme

$$U_{m,GPM} = U_{m,GPM}(T) = \frac{3}{2} R T$$

b) Gaz parfait polyatomique

Pour un gaz parfait polyatomique, on a toujours que $E_{c,trans} = 3nRT/2$ comme pour le monoatomique, mais les énergies cinétiques de rotation et de vibration dépendent elles-aussi de la température³⁰ et uniquement de la température. De sorte que elle aussi ne dépende que de la température

$$U_{m,GPP} = U_{m,GPP}(T) = U_{m,GPM}(T) + f(T) = \frac{3}{2} R T + f(T)$$

28. Cette énergie contient à la fois une énergie cinétique de vibration (deux atomes de la molécules auront une vitesse non nulle l'un par rapport à l'autre) et une énergie potentielle intramoléculaire (de l'énergie est stockée dans le « ressort » représentatif de la liaison)

29. Typiquement un gaz rare comme l'hélium, l'argon, le néon, le krypton... mais aussi l'hydrogène sous forme atomique que l'on peut trouver dans le Soleil, trop chaud pour que le dihydrogène ne puisse se former.

30. Pour votre futur vous : il y a une énergie $k_B T/2$ par degré de liberté pour chaque particule, soit $k_B T$ pour la rotation (deux axes de rotation non triviale possibles) et aussi $k_B T$ pour la vibration (il n'y a qu'un axe de vibration, mais de l'énergie est stockées sous forme élastique dans la liaison chimique).

c) Première loi de Joule

On dit qu'un système thermodynamique suit la première loi de Joule lorsque son énergie interne molaire U_m ne dépend que de la température T . D'après ce qui précède, les gaz parfaits suivent la première loi de Joule.

3 Capacité thermique à volume constant

a) Définition

La capacité thermique à volume constant C_V mesure la quantité d'énergie interne que le système doit recevoir pour que sa température augmente de une unité lors d'une évolution isochore. Formellement, cela s'écrit

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

où l'indice V indique que la dérivation se fait en maintenant la variable V constante³¹. Vous pourrez aussi trouver la dénomination « capacité *calorifique* à volume constant ». Elle s'exprime en J/K dans les unités du système international.

On définit de même une capacité thermique *molaire* à volume constant notée $C_{V,m}$ telle que

$$C_{V,m} = C_{V,\text{molaire}} = \frac{C_V}{n} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad \text{ou} \quad C_V = n C_{V,m}$$

et de même pour la capacité thermique *massique*³² à volume constant notée c_V ,

$$c_V = C_{V,\text{massique}} = \frac{C_V}{m} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad \text{ou} \quad C_V = m c_V$$

avec m la masse totale du système considéré³³ et u son énergie interne massique.

b) Gaz parfaits

Pour un gaz parfait, on a vu que U_m ne dépendait que de la température, de sorte qu'il en est de même pour les différentes capacités thermiques (la capacité globale dépendant aussi fort logiquement de la quantité de matière n dans le système)

$$C_{V,m,GP} = \left(\frac{\partial U_{m,GP}}{\partial T} \right) = \frac{dU_{m,GP}}{dT} = f(T)$$

c) Gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait monoatomique, on a $U_{GPM,m} = \frac{3}{2} RT$ de sorte que

$$C_{V,GPM,m} = \frac{dU_{GPM,m}}{dT} = \frac{3}{2} R \quad C_{V,GPM} = n C_{V,GPM,m} = \frac{3}{2} nR \quad \text{et} \quad c_{V,GPM} = \frac{C_{V,GPM}}{m} = \frac{n}{m} C_{V,GPM,m} = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$$

où M est la masse molaire du gaz considéré. Dans ce cas, la capacité thermique ne dépend pas du tout de la température.

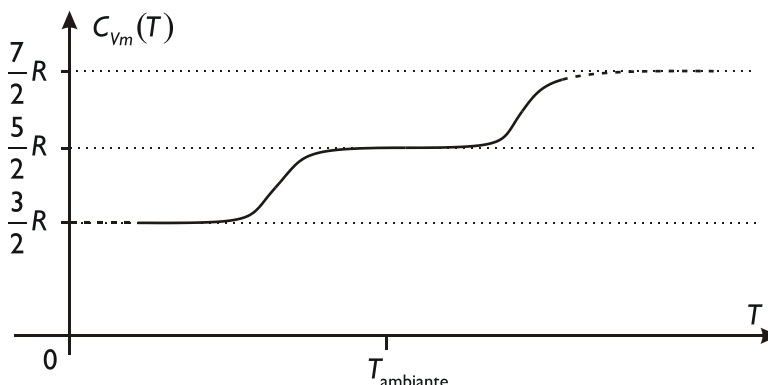
31. Du coup, la pression change vraisemblablement lors de l'évolution puisque pression, température et volume sont en général reliés par une équation d'état.

32. En général, les grandeurs massiques sont conventionnellement notées en minuscule alors que pour les grandeurs molaires, on ajoute un indice « m » à la grandeur en question, mais certains énoncés n'en font qu'à leurs têtes, il faut donc toujours vérifier notamment les unités et les indications de l'énoncé pour ne pas se laisser abuser par les notations.

33. Et non la masse d'une seule particule comme c'était le cas jusqu'à présent : on passe à présent à une description macroscopique des choses et donc aux notations associées.

d) Gaz parfait diatomique

Pour un gaz parfait diatomique³⁴, la capacité thermique va dépendre de la température selon le graphe suivant



Les différents paliers proviennent du « dégel » progressif des niveaux quantiques reliés au degrés de liberté de rotation (premier dégel) et de vibration (second) dégel. En pratique, à température ambiante, les capacité calorifiques pour des gaz diatomiques valent

$$C_{V,\text{GPD},m} = \frac{5}{2}R \quad C_{V,\text{GPD}} = n C_{V,\text{GPD},m} = \frac{5}{2}nR \quad \text{et} \quad c_{V,\text{GPD}} = \frac{C_{V,\text{GPD}}}{m} = \frac{n}{m} C_{V,\text{GPD},m} = \frac{5}{2} \frac{R}{M}$$

e) Gaz parfait polyatomique

Pour un gaz parfait polyatomique les seules choses que l'on peut dire sont que

- les capacités thermiques ne dépendent que de la température;
- les capacités molaires sont toujours supérieures à celles d'un gaz parfait monoatomique (et à même température en général supérieures à celle d'un gaz diatomique).

³⁴. C'est le cas le plus simple après le monoatomique et surtout le cas le plus courant puisque nombre de gaz, dont l'air, sont diatomiques ou principalement diatomiques.