

Introduction à la thermodynamique

Au Lycée vous avez étudié la problématique des transferts d'énergie (ou de chaleur) entre des systèmes macroscopiques, et quelques mots ont été prononcés sur la capacité thermique reliée à l'énergie interne du système. Nous allons approfondir ce point en s'intéressant à la science qui l'étudie : la thermodynamique.

La thermodynamique est l'étude des échanges d'énergie au sein de systèmes contenant un très grand nombre de particules. Il est évidemment exclu de réaliser une étude microscopique de tels systèmes comprenant de l'ordre 10^{23} particules ! L'objet de ce chapitre est de se donner les premiers outils afin de réaliser l'étude du comportement macroscopique de tels systèmes.

1 Différents points de vue sur la matière

1.1 Les états de la matière

La matière peut s'organiser sous trois formes différentes :

- L'état solide est un état condensé, les molécules proches les unes des autres et ordonnées. Les distances entre les particules sont faibles ce qui confère au solide cohésion et rigidité. Leur masse volumique est élevée (ex : $\rho_{fer} = 7800 \text{ kg/m}^3$).
- L'état liquide est également un état condensé, mais très déformable : la matière n'a plus de forme propre et s'adapte à celle de son contenant ; les molécules sont proches les unes des autres mais désordonnées ; Leur masse volumique est relativement élevée (ex : $\rho_{eau} = 1000 \text{ kg/m}^3$), plus faible que celle des solides.
- l'état gazeux est un état dilué, dans lequel la matière occupe tout l'espace qui lui est accessible, contrairement aux deux autres états il ne possède pas de volume propre. Les molécules sont éloignées et désordonnées. La masse volumique est faible : (ex : $\rho_{air} = 1,2 \text{ kg/m}^3$)

Ces trois états sont soumis à l'agitation thermique: même lorsque la matière nous semble immobile, les molécules qui la constituent sont en mouvement permanent. Les chocs entre molécules dans les liquides et les gaz leur donnent une trajectoire chaotique : c'est le mouvement brownien. Pour les solides on parle de modes de vibration.

1.2 Description de la matière et échelles

La matière, quelque soit son état peut être approché de deux manières différentes :

- un point de vue continu où la matière est décrite par son comportement global.
- un point de vue discontinu, également appelé discret, où la matière est vue comme la somme de ses constituants élémentaires.

La différence entre ces deux approches réside dans le *degré de zoom* (ou échelle) nécessaire à notre étude.

1.2.1 Le libre parcours moyen

De manière générale, le libre parcours moyen donne une indication du choix d'échelle à utiliser.

★ Libre parcours moyen ♥

Remarque : A température fixée, le libre parcours moyen dans un gaz diminue quand la pression augmente (car la densité augmente). Plus les molécules composant un gaz sont grosses, plus le libre parcours moyen est faible.

1.2.2 Les différentes échelles.

Plusieurs échelles de description de la matière sont alors définies par comparaison à la distance entre molécules a ou au libre parcours moyen ℓ^* .

★ Les différentes échelles de description

L'échelle macroscopique est l'échelle typique L d'un système étudié : de quelques cm pour un gaz à quelques km pour l'atmosphère par exemple. À cette échelle la matière apparaît comme continue. L est très grande devant a et ℓ^* .

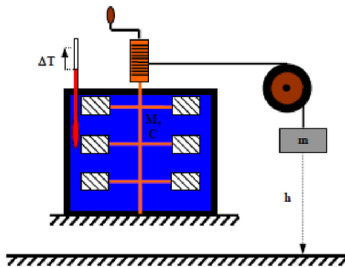
L'échelle microscopique est celle des constituants élémentaires du système. À cette échelle, les longueurs sont de l'ordre de a et la matière est discontinue.

L'échelle mésoscopique l_m est une échelle beaucoup plus petite que l'échelle macroscopique, mais suffisamment grande par rapport à l'échelle microscopique pour que la matière y apparaisse continue. Autrement dit : $\ell^* \ll l_m \ll L$.

Exemple : Considérons notre salle de cours. Définir, pour cette salle, un volume macroscopique, un volume microscopique et un volume mésoscopique.

1.3 Historique et vocabulaire

La thermodynamique est née au XIXe siècle à partir d'observations empiriques dans le but de transformer la *chaleur*, produite par les machines à vapeur, en mouvement. Faire tourner une hélice à l'aide d'un flux de vapeur est aisé, mais pour obtenir une rotation dont on contrôle la vitesse et la puissance est une affaire sensible qui nécessite une connaissance précise et mathématique du sujet.



Une expérience des plus connues, datant de 1843, est l'expérience de Joule qui a montré qu'en agitant un fluide dans un calorimètre (un objet qui ne permet pas les échanges de chaleur) on observait dans le fluide, une élévation de température proportionnelle à l'énergie mécanique donnée au système.

La première expression fut : $E_m = C_v \Delta T$ avec C_v le coefficient de proportionnalité. Cette expérience est absolument fondamentale car elle montre que ce qu'on appelait *chaleur* est en réalité une énergie.

Il faudra un peu de temps pour que le vocabulaire de la thermodynamique s'affine et se rapproche de celui de la physique.

Aujourd'hui, on parle d'énergie thermique, et C_v d'abord appelé *chaleur latente* est **la capacité thermique**. Ce vocabulaire initial, est encore très employé dans le langage courant, attention donc de ne pas les confondre.

Microscopiquement parlant, l'élévation de température est liée au frottement fluide des molécules mise en mouvement. Comme pour toute force classique, il est possible de calculer le travail de cette force et donc d'en déduire l'énergie dissipée avec les frottements. Ce type de calcul n'est pas toujours faisable, notamment si le système est polyphasé.

C'est pourquoi, ce n'est pas du tout la démarche de la thermodynamique qui considère le système fluide entier dans mouvement global. Les travaux des forces internes au système sont regroupés sous le nom d'énergie interne que nous définirons plus loin.

La thermodynamique est l'étude des échanges énergétiques entre un système et l'extérieur (tout ce qui n'appartient pas au système). À la différence de la mécanique newtonienne vue précédemment, nous étudierons les effets *interne* sur le système des échanges, en mettant l'accent sur le lien entre énergie interne et température.

Nous allons maintenant montrer comment passer du microscopique au macroscopique pour en déduire les propriétés macroscopiques de l'énergie interne des GP.

2 Théorie cinétique du gaz parfait

Cette théorie consiste en l'étude du comportement microscopique afin d'établir les propriétés macroscopiques associées. Un tel système comporte un grand nombre de de particules, ainsi une étude microscopique exhaustive ne conduira à rien de facilement exploitable : seule une description statistique est envisageable. Nous en donnerons ici un aperçu simplifié.

2.1 Comportement microscopique

★ Gaz parfait monoatomique

Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- La taille des particules est négligée : les interaction entre particules sont négligeable.
- Seuls les chocs entre les particules et les parois du récipients sont pris en compte.
- L'état d'équilibre (thermodynamique) est atteint : les vitesses des particules sont décorréelées et indépendante de leurs positions (Chaos moléculaire).

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique la loi de distribution des vitesses moléculaires dans un volume mésoscopique est **homogène, isotrope et stationnaire** (répartition des vitesses ne dépend pas du temps, cela découle de l'équilibre thermodynamique du gaz).

Dans ce cas il est donc possible de définir une vitesse moyenne quadratique (la vitesse moyenne classique étant nulle).

★ Vitesse quadratique moyenne

La vitesse quadratique moyenne des molécules d'un gaz est définie par :

Dans l'hypothèse d'un mouvement brownien, la vitesse quadratique moyenne est répartie également sur toutes les directions de l'espace : $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{1}{3} u^2$

Remarque : La vitesse quadratique moyenne n'est pas égale à la vitesse moyenne.

2.2 Pression cinétique

Au niveau microscopique, la pression est une manifestation des chocs répétés du gaz sur les parois d'un solide.

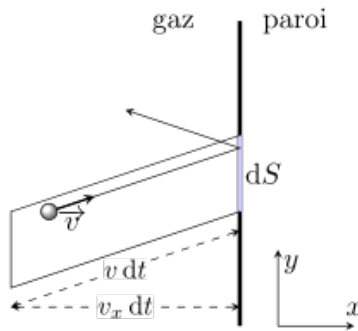
★ Pression cinétique

La pression cinétique d'un gaz parfait s'écrit :

$$p = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

avec n^* la densité particulaire (nombre de particules par unité de volume) et u la vitesse quadratique moyenne.

Démonstration



Immerçons un corps solide dans un fluide au repos. On considère une partie de sa surface d'aire dS portée par le vecteur \vec{u}_S .

On note $\vec{F}_{g/S}$ la force exercée par le gaz sur la surface et $\vec{F}_{S/g}$ la force exercée par la paroi sur la surface.

On notera n^* la densité particulaire, p_S la quantité de mouvement de la surface, p_{Np} la quantité de mouvement de l'ensemble des particules de gaz et P_c la pression cinétique.

or un PDF réalisé respectivement sur la surface et sur les particules de gaz nous donne :

La deuxième loi de Newton (actions réciproques) nous donne :

$$\vec{F}_{g/S} = -\vec{F}_{S/g} \quad (1)$$

Pression : La pression cinétique est la force exercée par le gaz sur la paroi par unité de surface, ici : $P_c = \frac{\vec{F}_{g/S} \cdot \vec{u}_S}{S}$

Il vient donc :

Exprimer P_c nécessite donc juste de calculer la variation de quantité de mouvement des particules heurtant la paroi.

Expression de la variation de quantité de mouvement de l'ensemble des particules due à la paroi :

Nous faisons l'hypothèse ici de particules ponctuelles subissant un choc élastique sur la paroi : la norme de la vitesse et θ l'angle par rapport à la paroi ne sont pas modifiés.

Ainsi pour une particule, la variation de quantité de mouvement

Pendant la durée dt , la variation de quantité de mouvement de la paroi dépend du nombre N de particules de vitesse \vec{v} susceptibles d'atteindre la paroi : il s'agit des particules situées dans le cylindre incliné de base S et d'axe colinéaire au vecteur \vec{v} . Ainsi on a

$$d\vec{p}_{Np} = N d\vec{p}_p \quad (2)$$

Il ne reste plus qu'à estimer N ! Le volume du cylindre est $V = vdt \cos \theta S$ seulement, contenu de l'isotropie des vitesses, seule la moitié des particules contenues dans ce volume et possédant la vitesse v se dirigent vers la paroi :

et donc :

or pour un grand nombre de particule $u^2 = v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \stackrel{\text{isotropie}}{=} 3v_x^2$.

Finalement,

$$\frac{d\vec{p}_{Np}}{dt} = -\frac{n^*}{3} mu^2 \vec{u}_x \Rightarrow P_c = \frac{n^*}{3} mu^2 \quad (3)$$

2.3 Température cinétique

La température cinétique est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne des atomes.

★ Température cinétique ♡

La température cinétique T d'un gaz parfait est définie par la relation :

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

où m est la masse des particules composant le gaz parfait, u la vitesse quadratique moyenne et $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann.

Remarque : On notera que l'énergie cinétique moyenne du GP s'écrit : $\langle E_c \rangle = \langle \frac{1}{2} mv^2 \rangle = \frac{1}{2} mu^2$.

Exemple : On considère l'hélium comme un gaz parfait monoatomique de masse molaire $M = 4,00$ g/mol à la température $T = 300$ K. Calculer la vitesse quadratique moyenne associée.

Solution : $u = 1,27 \times 10^3$ m/s

Remarque : Le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,01 \times 10^{23}$ relie l'échelle microscopique k_B et l'échelle macroscopique $R = \mathcal{N}_A k_B$.

3 Description d'un système thermodynamique

3.1 Systèmes

Exactement comme en mécanique, le système est la partie « intéressante » du dispositif à laquelle les principes de la thermodynamique seront appliqués. Choisir un système revient à faire un choix du type dedans/dehors. Ce qui n'est pas inclus dans le système est appelé l'extérieur. La réunion du système et de l'extérieur forme l'univers. La surface qui sépare le système de l'extérieur est appelé surface de contrôle. Cette surface peut être une surface matérielle ou une surface fictive.

Un système thermodynamique contient un grand nombre de particules $N \approx \mathcal{N}_A$.

★ Types de système ♡

Un système est dit **ouvert** s'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.

Un système est dit **fermé** lorsqu'il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur mais n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système est dit **isolé** si ni matière ni énergie ne sont échangées avec l'extérieur.

Exemple : On considère les dispositifs suivants : une bouteille de plongée, un thermos de café et une canalisation contenant une turbine, identifier le système thermodynamique le plus naturel, la

surface de contrôle qui le délimite, et le caractériser en termes d'échanges d'énergie.

Réponses :

- Bouteille : Système : gaz contenu dans la bouteille, la bouteille ne fait pas partie du système ; Surface de contrôle : paroi intérieure de la bouteille, c'est une surface matérielle ; Échanges d'énergie : système fermé lorsque la bouteille est fermée, système ouvert lorsque le plongeur l'utilise. Ce n'est jamais un système isolé car des transferts thermiques sont possibles au travers de la paroi de la bouteille.
- Thermos : À peu près identique, modélisable par un système isolé sur des durées pas trop longues, le but d'un thermos est d'empêcher les transferts thermiques.
- Système : fluide en écoulement dans la conduite se trouvant à l'intérieur de la surface délimitée par les pointillés. Surface de contrôle : mi-matérielle (sur les parois de la conduite), mi-fictive (faces entrée et sortie). Échanges d'énergie : système ouvert.

3.2 Grandeurs, variables, fonctions et équations d'état

★ Définition

3.2.1 Grandeurs extensives et intensives

Les grandeurs d'état se séparent en deux catégories :

- Une grandeur d'état est dite **extensive** si elle est proportionnelle à la masse (ou de façon équivalente à la quantité de matière) du système.
- Elle est dite **intensive** sinon.

Ainsi, si le système est coupé en deux parties égales, une grandeur extensive est divisée par deux alors qu'une grandeur intensive n'est pas modifiée.

Exemple :

- Grandeurs extensives :
- Grandeurs intensives :

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.

Il est possible de construire des grandeurs intensives à partir de combinaisons de grandeurs extensives. À toute grandeur d'état extensive X on associe :

- X_m la grandeur molaire définie par $X_m = \frac{X}{n}$ avec n la quantité de matière.
- la grandeur massique notée x et définie par $x = \frac{X}{m}$

3.2.2 L'exemple du volume

C'est un cas très utile, qui se « complique » par l'utilisation fréquente de la masse volumique. Considérons un système de volume V . On définit le volume massique : $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$ qui est une grandeur intensive.

De même on définit le volume molaire : $V_m = \frac{V}{n}$

3.2.3 Introduction de la notion d'équation 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.

★ Définitions ♡

Variables d'état L'état d'équilibre d'un système thermodynamique est complètement défini par la donnée d'un petit nombre de grandeurs appelées variables d'état.

Fluide homogène Un fluide est dit homogène lorsque ses grandeurs intensives sont uniformes.

Équation d'état Une équation d'état d'un système à l'équilibre est une relation entre ses variables d'états. Pour un fluide homogène elle est de la forme $f(p, V, T) = 0$.

3.3 L'exemple du gaz parfait

Prenons l'exemple du gaz parfait. Nous avons trouvé une expression de la pression et de la température cinétique, toutes deux reliées à la vitesse quadratique moyenne : $p = \frac{1}{3}n^*mu^2$ et $\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$, ainsi on peut écrire :

Il ne reste plus qu'à relier la densité particulaire n^* au nombre de moles n : $n^* = \frac{nN_A}{V}$ d'où

★ Équation d'état du gaz parfait ♡

La pression et la température du gaz parfait sont reliées par l'équation d'état suivante :

$$pV = nRT$$

Avec V le volume (m^3) occupé par le gaz, p la pression en Pa et n la quantité de gaz exprimée en moles.

Le gaz parfait est un modèle pertinent pour décrire le comportement d'un gaz sur un large domaine de basses pressions et loin de la température de liquéfaction.

Applications : Réexprimer la vitesse quadratique moyenne en fonction de la pression et de la masse volumique ρ dans le cas du gaz parfait.

Réponse : $u = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$

3.4 Modèle incompressible et indilatable pour une phase condensée

Une phase est dite incompressible si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de pression à température fixée; et indilatable si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de température à pression fixée.

Équation d'état d'une phase incompressible et indilatable Le volume molaire d'une phase incompressible et indilatable vérifie la relation $V_m = cste$.

Remarque : Les liquides peuvent raisonnablement être considérés comme des phases incompressibles et indilatable, il faut une pression 200 fois supérieure à la pression atmosphérique pour compresser un volume d'eau de 1%.

Il existe des équations d'états plus complexes pour décrire les fluides réels (Gaz de Joule, gaz de Van der Waals...)

4 Énergie interne

Après avoir décrit le système nous devons maintenant quantifier un peu les choses. En thermodynamique, on parle beaucoup d'échanges énergétiques entre système mais avant d'en arriver là, nous devons définir ce qu'est l'énergie d'un système !

4.1 Énergies microscopiques

On considère un système thermodynamique macroscopiquement au repos dans un référentiel donné. A l'échelle microscopique, les particules sont animées d'un mouvement d'agitation thermique conférant à chacune d'elle une énergie cinétique $e_{c,i} = \frac{1}{2}m_i v_i^2$. Ainsi l'énergie cinétique microscopique du système s'écrira comme la somme de l'énergie cinétique de chacune des particules.

★ Énergie cinétique microscopique

L'énergie cinétique microscopique e_c d'un système est la somme des énergies cinétiques des particules qui le constituent dans le référentiel dans lequel le fluide est au repos :

$$e_c = \sum_{i=1}^N e_{c,i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

On admettra que l'énergie cinétique microscopique du système ne dépend pas du référentiel d'étude. Dans un système réel il existe des interaction entre les particules constituant le système. On postule que toutes les interactions entre constituants élémentaires dérivent d'une énergie potentielle.

★ Énergie potentielle interne

L'énergie potentielle interne e_p d'un système est la somme des énergies potentielles de toutes les interactions entre les constituants microscopiques du système. Elle ne dépend pas du référentiel d'étude.

★ Énergie interne ♡

L'énergie interne U d'un système est la somme de son énergie cinétique microscopique (agitation thermique) et de son énergie potentielle interne :

Elle est indépendante du référentiel d'étude mais dépend du volume V et de la température T du système.

4.2 Cas du gaz parfait monoatomique

Dans le modèle du gaz parfait, les particules sont sans interaction ($e_p = 0$). L'énergie interne du gaz parfait se réduit à :

★ Énergie interne du gaz parfait monoatomique

L'énergie interne de n moles d'un gaz parfait monoatomique ne dépend que de la température de ce gaz :

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT$$

Remarque : Le facteur $3/2$ peut être vu comme découlant du théorème d'équipartition de l'énergie. Chaque degré de liberté est associé à une énergie cinétique moyenne $k_B T/2$ par molécule.

- Une particule monoatomique ne possède que 3 degrés de liberté (3 directions de translation) :
 $U = \frac{3}{2}Nk_B T$.
- Une molécule diatomique possède 5 degrés de liberté (3 directions de translations et 2 rotations)
 $:U = \frac{5}{2}Nk_B T$.

★ Première loi de Joule ♡

James Prescott Joule, 1818-1889, est un physicien anglais. Son étude sur la nature de la chaleur et sa découverte de la relation avec le travail mécanique l'ont conduit à la théorie de la conservation de l'énergie (la première loi de la thermodynamique). Il a également énoncé une relation entre le courant électrique traversant une résistance et la chaleur dissipée par celle-ci, appelée depuis le XXe siècle la loi de Joule.

4.3 Capacité thermique à volume constant

À l'exception des gaz parfaits, l'énergie interne des systèmes dépend aussi du volume V . U est donc une fonction de deux variables.

★ Différentielle d'une fonction à deux variables

soit f une fonction qui dépend de x et y :

La différentielle df (accroissement de f autour d'un point) quand on se déplace de dx et dy s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

avec $\frac{\partial f}{\partial y}$ la dérivée partielle de f par rapport à y en considérant x constant. On peut aussi la noter : $\frac{\partial f}{\partial y}|_x$ ou $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ pour insister sur le fait que x est constant.

★ Différentielle de l'énergie interne ♡

4.3.1 Système vérifiant la 1ère loi de Joule

Dans ce système l'énergie interne ne dépend que de T , soit $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \frac{dU}{dT}$ On appelle capacité thermique à volume constant C_V , le rapport de la quantité d'énergie transmise nécessaire pour faire

monter la température d'un corps pur d'une petite quantité δT : $C_V = \frac{\delta E}{\delta T}$.

★ Capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant (exprimé en J/K) d'un système qui obéit à la première loi de Joule est définie par :

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

On définit la capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$ et la capacité thermique massique à volume constant $c_V = \frac{C_V}{m}$.

Remarque : On notera l'utilisation de dérivées totales exactes et non de dérivées partielles.

Extrapolation : La capacité thermique à volume constant est définie même si le système n'obéit pas à la première loi de Joule, que U dépend de V et que le volume n'est pas constant :

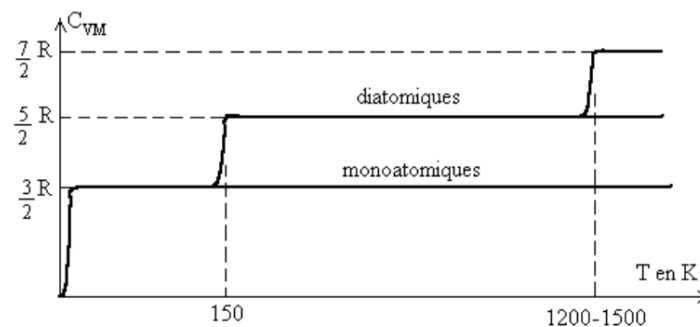
$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Soit $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ce qui correspond au gain d'énergie interne lors d'une élévation de température sans variation de volume.

4.3.2 Cas du gaz parfait

La capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait diatomique dépend du nombre de degrés de liberté accessible :

Température	$T < T_{rot}$	$T_{rot} < T < T_{vib}$	$T_{vib} < T$
Nombre de degrés de liberté	3	5	7
Énergie interne	$\frac{3}{2}nRT$	$\frac{5}{2}nRT$	$\frac{7}{2}nRT$
Capacité thermique à volume constant	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$



4.3.3 Cas d'une phase condensé incompressible et indilatable

Dans le cas général $U(T, V)$, cependant une phase incompressible et indilatable est de volume constant.

★ Énergie interne d'une phase condensé incompressible et indilatable

L'énergie interne molaire d'une phase incompressible et indilatable ne dépend que de sa température :

$$U = U(T)$$

Une telle phase condensé vérifie la première loi de Joule.