

1 Introduction

1.1 Quelques ordres de grandeur

Combien y-a-t-il de molécules

▷ dans un verre d'eau ?

La masse dans un verre d'eau est d'environ 200 g (0,2 L et 1000 g/L). La masse molaire de l'eau est $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc la quantité de matière est :

$$n = \frac{m}{M} = 11 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad N = n\mathcal{N}_A = 6,7 \times 10^{24} \text{ molécules d'eau dans un verre.}$$

▷ dans la salle de classe ?

Le volume de la pièce est $80 \text{ m}^2 \times 3,0 \text{ m} = 240 \text{ m}^3$. La température est de 20°C donc 293 K et la pression de 1 bar donc 10^5 Pa . La quantité de matière est donc :

$$n = \frac{PV}{RT} \approx 10^4 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad N = n\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{27} \text{ molécules d'air dans la pièce.}$$

Dans les systèmes courants, on peut retenir le nombre d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \sim 10^{24}$$

pour estimer le nombre de molécules qu'il contient.

Comment décrire ce système ? Avec les outils de simulation de dynamique moléculaire les plus performants, on peut calculer les trajectoires individuelles d'environ 10^{12} molécules.

▷ il faudrait un nombre impossible d'ordinateurs pour décrire ne serait-ce qu'un verre d'eau.

Est-ce utile ? Non, on aurait beaucoup trop d'informations, bien plus que nécessaire. On veut simplement quelques critères permettant de décrire et quantifier quelques phénomènes (changements d'états, transferts thermiques, fonctionnement des moteurs thermiques, réfrigérateurs, etc.).

1.2 Échelles de description d'un fluide

On peut définir trois échelles :

- ▷ l'échelle **macroscopique** : c'est celle des distances usuelles ($> 1 \text{ mm}$). La matière apparaît continue à cette échelle et on la décrit par les paramètres d'état (voir plus bas).
- ▷ l'échelle **microscopique** : c'est celle des atomes ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$). La matière apparaît discrète à cette échelle : c'est une collection de particules caractérisées par leurs positions \vec{OM} et leurs vitesses \vec{v} .
- ▷ l'échelle **mésoscopique** : c'est une échelle intermédiaire ($10 \mu\text{m}$) :
 - suffisamment grande pour contenir un grand nombre de particules et définir les grandeurs thermodynamiques (p , T , etc.)
 - quasi-ponctuelle à l'échelle macroscopique et ainsi décrire les inhomogénéités des paramètres d'état.

2 Paramètres d'état et variables d'état

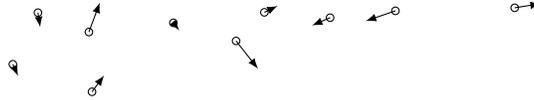
2.1 Définition

Définition. Un **paramètre d'état** est une grandeur caractérisant l'état d'un système thermodynamique.

Citons la pression, le volume, la température ou la quantité de matière.

2.2 Température

Les particules sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique : on parle d'**agitation thermique**. Il n'y a pas de mouvement d'ensemble, les mouvements de chaque particule sont désordonnés.



Définition. La **température** T est une grandeur qui mesure l'énergie d'agitation thermique moyenne des particules microscopiques.

La température s'exprime en kelvin (symbole K).

Remarque. On dit **kelvin** et non degré kelvin. Par ailleurs, on note souvent θ la température en degrés Celsius, et on a :

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

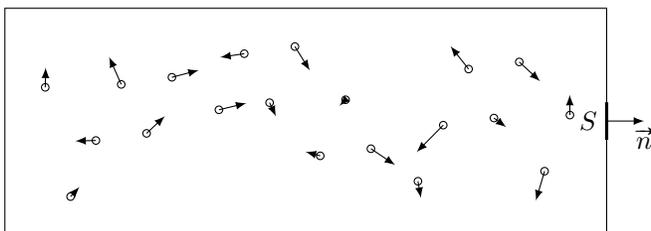
À l'équilibre thermique, la température est uniforme dans tout le système.

Exemple

| Une tasse de café tend à avoir la même température que la pièce environnante.

2.3 Pression

Lorsque les particules, à cause de l'agitation thermique, frappent la paroi, celle-ci subit une force, d'autant plus grande que la surface l'est.



Lorsque la particule frappe la paroi, elle fait demi-tour. Elle a donc subi une force dirigée vers l'intérieur. Par action-réaction, elle a exercé une force dirigée vers l'extérieur, d'autant plus grande que sa quantité de mouvement l'était.

Définition. On appelle **pression** du gaz la grandeur physique notée P telle que la force \vec{F} exercée sur une surface S est :

$$\vec{F} = PS \vec{n}$$

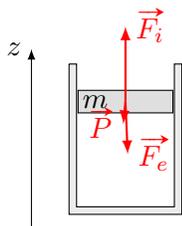
\vec{n} est le vecteur unitaire orthogonal à la surface S , dirigé vers l'extérieur. L'unité de P est le pascal (symbole Pa) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$.

Remarque. Le pascal est une unité assez petite, on utilise souvent le bar qui est la pression usuelle :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Il y a **équilibre mécanique** lorsque la somme des forces appliquées sur le système est nulle.

Un récipient est séparé de l'extérieur par un piston mobile de masse m . Déduire de la relation d'équilibre mécanique la pression P_1 dans le récipient.



On applique le PFD au piston de masse m . Sur ce piston s'applique son poids $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$, la force de pression de l'intérieur : $\vec{F}_i = P_1 S \vec{u}_z$, la force de pression de l'extérieur : $\vec{F}_e = -P_0 S \vec{u}_z$. À l'équilibre mécanique, la somme des forces est nulle donc, après projection sur l'axe z :

$$-mg + P_1 S - P_0 S = 0$$

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

Pour un piston de 100 g et de 10 cm², on trouve une différence $P_1 - P_0$ de 10³ Pa.

Définition. Un système est à l'équilibre thermodynamique si les paramètres d'état sont tous définis et constants dans le temps. Il doit être :

- à l'équilibre thermique;
- à l'équilibre mécanique;
- à l'équilibre chimique.

2.4 Autres exemples

On sera amené à considérer d'autres exemples de paramètres d'état :

- la masse m du système (en kg) ;
- le volume V du système (en m³) ;
- la quantité de matière n du système (en mol).

Dans le cas d'autres systèmes que les gaz, ces paramètres peuvent être électrique (charge q , potentiel V, \dots), chimique (potentiel chimique), etc.

2.5 Variables extensives et intensives

Définition.

- Une variable **extensive** est une variable proportionnelle à la taille du système. Elle est additive : si \mathcal{S}_1 est caractérisé par $X_{\mathcal{S}_1}$ et \mathcal{S}_2 par $X_{\mathcal{S}_2}$, la réunion des deux systèmes est caractérisée par $X_{\mathcal{S}_1} + X_{\mathcal{S}_2}$.
- Une variable **intensive** est une variable indépendante de la taille du système. Si on multiplie la taille du système par deux, elle garde la même valeur.

Exemple

- ▷ variables intensives : on peut citer l'exemple de la **température** : la température dans une pièce n'est pas liée à la taille de celle-ci (il ne fait pas deux fois plus chaud dans une pièce deux fois plus grande). C'est aussi le cas de la **pression**. Citons également la **concentration** ou la **masse volumique**.
- ▷ variables extensives : le **volume**, la **masse** ou la **quantité de matière**.

2.6 Grandeurs massique et volume molaire

Définition. À une variable extensive X , on associe :

— la grandeur massique :

$$x = \frac{X}{m}$$

— la grandeur molaire :

$$X_m = \frac{X}{n}$$

X_m et x sont alors intensives.

Exemple

▷ volume :

$$\text{volume molaire : } V_m = \frac{V}{n} \quad \text{et volume massique : } v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

▷ masse :

$$\text{masse molaire : } m_m = \frac{m}{n} = M \quad \text{et « masse massique » : } = \frac{m}{m} = 1 \text{ (sans intérêt)}$$

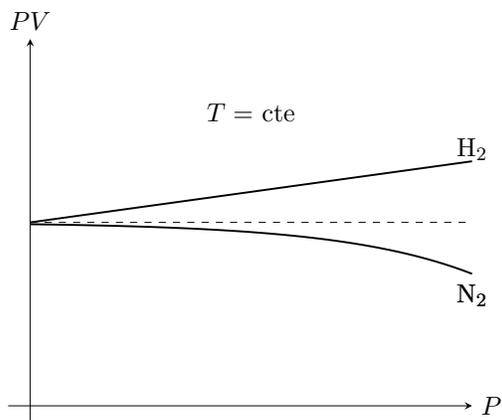
On n'utilise pas la notation m_m : on garde la notation M pour la masse molaire.

3 Description d'un gaz

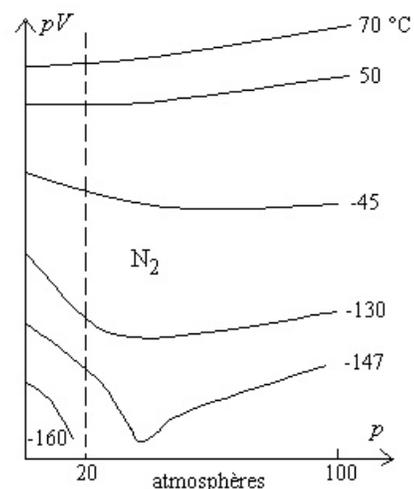
3.1 Comportement expérimental d'un gaz

Bref historique :

- au XVII^{ème} siècle, Boyle et Mariotte ont montré que lorsque l'on comprime un gaz à température constante, pour de faibles pressions, le produit PV reste constant.
- Avogadro et Ampère ont montré que ce produit PV à une température donnée était indépendant de la nature du gaz et était proportionnel au nombre de mole de particules n .
- Dans les années 1900, Amagat a constaté qu'à température ambiante, un gaz de diazote est plus compressible qu'un gaz de dihydrogène. Pour quantifier cette observation, il a tracé le diagramme PV en fonction de P à T constant.



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



Allure du diagramme d'Amagat pour le $N_2(g)$ à différentes températures.

3.2 Loi des gaz parfaits

Définition. Lorsqu'un système est à l'équilibre thermodynamique, les paramètres d'état P , V , T et n sont reliés par une **équation d'état**.

Le modèle du gaz parfait est un modèle utilisé pour décrire les gaz à de faibles pressions et à des températures pas trop basses (loin du changement d'état).

Équation d'état du gaz parfait. Dans le cas du modèle du gaz parfait, l'équation d'état est :

$$PV = nRT$$

P désigne la pression du gaz (en Pa), V le volume qu'il occupe (en m^3), n sa quantité de matière (en mol) et T sa température (en K). R est une constante physique $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque. À de plus fortes pression, on utilise l'équation d'état de Van der Waals :

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

prenant en compte la taille des molécules (via b) et l'attraction entre celle-ci (via a).

Volumes molaires et massiques du gaz parfait.

— Le volume molaire est $V_m = V/n$, donc, d'après la loi des gaz parfaits :

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP – température de $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ et pression de $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) : $V_m = 2,48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ L'ordre de grandeur de 25 L/mol est à retenir : il est indépendant de la nature du gaz.

— Le volume massique est $v = V/m$ soit :

$$v = \frac{V}{n} \frac{n}{m} = \frac{RT}{Mp}$$

À une température de 25°C et une pression de 1 bar , pour l'air de masse molaire moyenne $M = 29,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,90 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$: $v = 0,86 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. L'inverse du volume massique est la masse volumique de l'air soit environ $1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (ordre de grandeur à retenir, spécifique à l'air).

4 Cas des phases condensées

On appelle **phase condensée** un solide ou un liquide. Une phase condensée :

- a une masse volumique nettement plus importante qu'un gaz ;
- est peu compressible (le volume change peu lorsque la pression augmente) ;
- est peu dilatable (le volume change peu lorsque la température augmente).

Équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable. Le volume d'une phase condensée ne dépend pas de la pression, ni de la température :

$$\frac{V}{n} = \text{constante}$$

Le volume ne dépend que de la quantité de matière.

Volumes molaires et massiques de l'eau.

— Le volume massique est $v = V/m = 1/\rho$ où ρ est la masse volumique de l'eau.

$$v = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

— Le volume molaire est $V_m = V/n$ donc :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \frac{m}{n} = v \times M$$

Avec le volume massique ci-dessus et la masse molaire $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$V_m = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque. Si on prend en compte le fait que le volume change un peu avec la pression et avec la température, on peut écrire :

$$\frac{V}{n} = V_{m,0} (1 + \xi_T (T - T_0) + \alpha (P - P_0))$$

α mesure la compressibilité et ξ_T sa dilatation thermique.

Ordres de grandeur :

- la compressibilité de l'eau est de $5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ soit une variation relative de volume de 5×10^{-5} pour une augmentation de pression de 1 bar. Autrement dit, une variation relative de volume de 1% pour une variation de pression de 200 bars. En comparaison, la compressibilité d'un gaz dans les CNTP est de 1 bar^{-1} .
- La dilatation thermique de l'eau est de $2,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ soit une variation relative de volume de $2,5 \times 10^{-4}$ pour une augmentation de température de 1 K. Autrement dit, une variation relative de volume de 1% pour une variation de température de 40 K. En comparaison, la dilatation thermique d'un gaz dans les CNTP est de $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

5 Système thermodynamique et transformations thermodynamiques

Définition. En thermodynamique, on étudie principalement les échanges entre un **système thermodynamique**, composé d'un grand nombre de particules), et le milieu extérieur. Un système est dit :

- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur ;
- **fermé** s'il n'échange pas de matière mais peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur ;
- **ouvert** s'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Par convention, une énergie reçue par le système depuis le milieu extérieur est **positive**.

Exemples

- ▷ **système isolé** : bouteille thermos (dans une certaine limite de temps), univers.

- ▷ **système fermé** : ballon de foot, pneumatique, bouteille d'eau fermée, cylindre de moteur hors des phases d'admission et d'échappement.
- ▷ **système ouvert** : verre d'eau (évaporation possible), ballon de montgolfière, échangeur thermique d'un réfrigérateur.

Transformations thermodynamiques

Définition. Une **transformation** est un phénomène physique ou chimique qui produit la variation d'au moins un paramètre d'état du système. L'état de départ est **l'état initial**, l'autre est **l'état final**. Ces deux états sont des états d'équilibre thermodynamique du système.

Les transformations sont très nombreuses et peuvent être de types très différents.

Exemple

- ▷ compression d'un gaz à l'aide d'un piston,
- ▷ chauffage d'eau dans une casserole, etc.

Définition. Une transformation est dite

- **isochore** lorsque le volume du système n'évolue pas
- **monotherme** lorsque la transformation se fait au contact d'un thermostat à température constante T_0 ;
- **isotherme** lorsque la température du système n'évolue pas
- **monobare** lorsque la transformation se fait au contact d'un pressostat à pression constante P_0 ;
- **isobare** lorsque la pression du système n'évolue pas

Définition. Un cycle est une transformation où l'état initial est rigoureusement identique à l'état final.

Exemple

Un cycle frigorifique :

- ▷ le fluide frigorifique est comprimé (compresseur en bas du réfrigérateur) ;
- ▷ il refroidit dans les serpentins à l'arrière du frigo ;
- ▷ il passe dans un détendeur ou sa température chute ;
- ▷ il passe près des aliments pour les refroidir. Après ce cycle, il est de nouveau dans l'état initial.