

XV-1 Système thermodynamique à l'équilibre

La thermodynamique est une science née au XIX^{ème} siècle qui étudie les propriétés de la matière à l'échelle macroscopique. Son champ d'application est extrêmement vaste : moteurs et centrales électriques thermiques, dispositifs réfrigérateurs destinés à produire du froid etc.

Ce chapitre présentera des modèles thermodynamiques simples pour un corps pur dans l'état solide, liquide ou gaz. On envisagera aussi le cas où deux de ces états coexistent.

I - Descriptions microscopique et macroscopique de la matière

I-1) Les phases solide, liquide et gaz

a) Aspect macroscopique

La matière existe principalement dans trois états bien connus : solide, liquide et gaz. Ces états, appelés aussi phases, sont caractérisés d'après l'expérience commune, de la manière suivante :

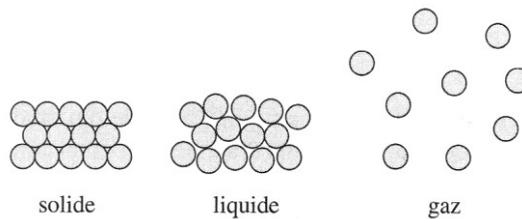
- Un solide a une forme propre et un volume propre invariables ;
- Un liquide n'a pas de forme propre (il épouse la forme d'un récipient) mais il a un volume propre invariable ;
- Un gaz n'a ni volume propre, ni forme propre (il occupe tout le volume qui lui est offert).

Les phases solide et liquide ont des masses volumiques du même ordre de grandeur, 1000 fois supérieure à l'ordre de grandeur de la masse volumique d'un gaz (par exemple, la masse volumique de l'eau vaut 1.10^3 kg.m^{-3} et la masse volumique de l'air dans les

conditions normales de température et de pression vaut $1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pour cette raison ces deux phases sont appelées phases condensées. Les phases : liquide et gaz peuvent s'écouler ; elles sont appelées phases fluides. La phase gaz est parfois appelée vapeur.

b) Aspect microscopique

La matière est constituée de particules microscopiques qui peuvent être des atomes (cas des gaz rares tels que le néon Ne, des métaux), des molécules (cas du diazote N_2 , de l'eau H_2O) ou des ions (cas d'un sel comme le chlorure de sodium NaCl). L'échelle de ces particules, appelée échelle microscopique, les états solide, liquide et gaz se différencient par leur structure.



Aspect microscopique des états solide, liquide et gaz.

Dans un solide les particules occupent des positions d'équilibre bien définies et régulièrement disposées dans l'espace. Le solide présente un ordre moléculaire à longue portée.

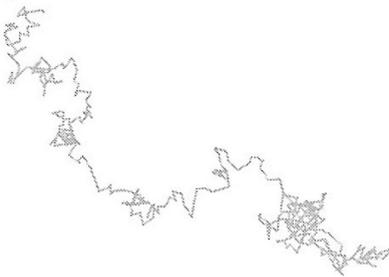
Dans un liquide les particules occupent des positions aléatoires. La distance moyenne entre particules est, comme dans le solide, de l'ordre de la taille des particules. Il existe un ordre moléculaire à courte portée seulement.

Dans un gaz, la distance moyenne entre particules est bien plus grande que leur taille. Il n'y a pas d'ordre moléculaire.

I-2) L'agitation thermique

Les particules microscopiques sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique. On parle d'agitation thermique à cause du caractère désordonné de ces mouvements.

Le physicien français Jean Perrin, au début du XX^{ème} siècle, mit le premier en évidence l'agitation thermique en étudiant le mouvement brownien, mouvement de particules de taille de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$ en suspension dans un liquide. Ces particules ont des trajectoires constituées de segments de droite successifs dont les directions et les longueurs sont aléatoires. Les changements continuels de direction sont dus aux chocs de la particule brownienne avec les molécules du liquide qui sont en mouvement d'agitation thermique.



Simulation d'une trajectoire brownienne.

Dans un solide, les particules microscopiques vibrent autour de leur position d'équilibre. Dans un liquide ou un gaz les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement. Leur mouvement est analogue à un mouvement brownien.

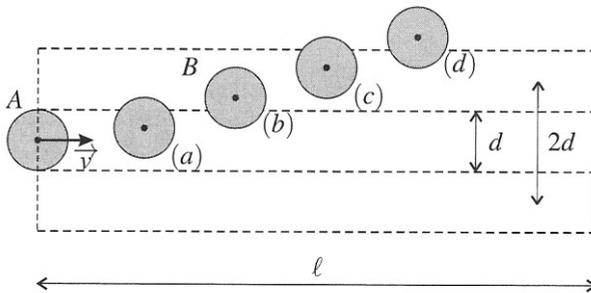
I-3) Libre parcours moyen

On appelle libre parcours moyen la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs. L'ordre de grandeur du libre parcours moyen est :

- 10^{-10} m dans un liquide,
- 10^{-7} m dans un gaz dans les conditions normales.

Le libre parcours moyen est inférieur à la taille de la particule dans un liquide parce que les particules sont serrées les unes contre les autres.

L'ordre de grandeur du libre parcours moyen dans un gaz peut s'obtenir par le raisonnement suivant. On assimile les molécules du gaz à des sphères de diamètre $d=3.10^{-10}$ m. En se déplaçant sur une distance l une molécule de gaz a en moyenne un choc avec une autre molécule. Or les molécules qu'elle rencontre ont leur centre à l'intérieur d'un cylindre de diamètre $2d$ et longueur l . Ainsi il y a en moyenne une molécule dans le volume $V = \pi d^2 l$.



Dans son déplacement la molécule A rencontre la molécule B dans les positions (a) ou (b), mais pas (c) ou (d).

Or le volume molaire d'un gaz dans les conditions normales de température et de pression (température $T = 273$ K et pression $P=1$ bar) est $V=22$ L.mol⁻¹ (on verra plus loin comment on peut calculer cette valeur).

On peut donc écrire :

$$V = \frac{V_m}{N_a} = \pi d^2 l \Leftrightarrow l = \frac{V_m}{\pi d^2 N_a} = 10^{-7} \text{ m}$$

I-4) Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique

À notre échelle, tout échantillon de matière contient un très grand nombre de particules élémentaires (atomes ou molécules), nombre dont l'ordre de grandeur est donné par le nombre d'Avogadro $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

On distingue trois échelles de longueurs :

- L'échelle macroscopique est notre échelle, son ordre de grandeur est 1 m. À cette échelle, la matière paraît continue.
- L'échelle microscopique est celle des particules élémentaires du système. Son ordre de grandeur est 10^{-10} m. À cette échelle, la matière est discontinue.
- L'échelle mésoscopique est une échelle intermédiaire, à la fois très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique et le libre parcours moyen. Un volume de taille mésoscopique contient un très grand nombre de particules. À cette échelle la matière apparaît encore comme continue.

1-5) Le point de vue de la thermodynamique

Une description théorique complète d'un échantillon de matière à l'échelle microscopique supposerait la détermination des positions au cours de temps des N molécules de cet échantillon, soit de $3N$ coordonnées en fonction du temps avec N de l'ordre de 10^{23} . Ceci est impossible, même avec les ordinateurs les plus puissants (les méthodes de la dynamique moléculaire permettent de réaliser la

simulation d'échantillon dont la taille, dépendant de la puissance de calcul disponible, a pu atteindre $N=10^{12}$ atomes).

En thermodynamique on se place à l'échelle macroscopique (ou éventuellement mésoscopique). À cette échelle, on ne perçoit pas les constituants microscopiques individuellement mais uniquement des effets moyens dus à un très grand nombre de particules. Ainsi, on ne voit aucun mouvement provenant de l'agitation thermique parce qu'il y a autant de particules ayant une vitesse donnée que de particules ayant la vitesse \vec{v} .

II - Étude d'un gaz à l'échelle microscopique

Dans ce paragraphe on étudie un gaz en se plaçant à l'échelle des particules microscopiques que l'on appellera « molécules ». Le gaz sera supposé au repos à l'échelle macroscopique. On définira à cette occasion les notions de pression et de température.

II-1) Distribution des vitesses moléculaires

a) Caractères généraux

On a vu qu'il est impossible de connaître la vitesse de chaque molécule d'un échantillon de gaz de taille macroscopique parce qu'elles sont trop nombreuses.

On fait alors l'hypothèse que les vitesses des molécules de l'échantillon sont aléatoires et on s'intéresse à la distribution des vitesses. Dès lors la question à laquelle on cherche à répondre est : quel est le nombre moyen de molécules ayant une vitesse donnée dans l'échantillon de N molécules ou, ce qui revient au même, quelle est la probabilité pour une molécule d'avoir la vitesse \vec{v} ?

Sans connaître la réponse précise à cette question on peut dire que :

- La distribution est homogène : la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse \vec{v} est indépendante de sa position et elle est la même pour toutes les molécules ;
- La distribution est isotrope : la probabilité est la même pour deux vitesses de même norme mais de directions différentes (parce qu'il n'y a pas de direction privilégiée dans le gaz).

Ces deux propriétés permettent de montrer, à l'aide d'un raisonnement mathématique dépassant le cadre du programme, que la probabilité qu'une molécule ait la vitesse \vec{v} est proportionnelle à e^{-Av^2} où A est une constante.

b) Vitesse moyenne, vitesse quadratique moyenne

On rappelle la définition d'une grandeur moyenne : si l'on considère un ensemble de N particules et que, pour chacune d'elle, la grandeur G a la valeur G_i , la valeur moyenne de G est définie par :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G_i$$

On peut appliquer cette définition pour calculer la vitesse moyenne. En raison de l'isotropie de la distribution, on obtient :

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$$

Puisqu'il y a autant de molécules ayant la vitesse \vec{v} que la vitesse opposée $-\vec{v}$.

En revanche, la valeur moyenne du carré de la vitesse n'est pas nulle puisqu'elle résulte de la somme de termes positifs.

La vitesse quadratique moyenne u est par définition la racine carrée de la valeur moyenne du carré des vitesses, soit :

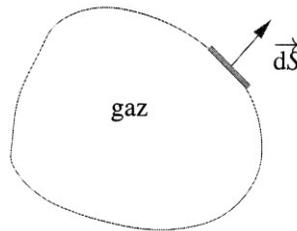
$$u^2 = \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

On pourra noter l'analogie entre cette définition et la définition de la valeur efficace en électrocinétique.

II-2) Pression

a) Définition de la pression

On considère un échantillon macroscopique de gaz de N molécules, contenu dans un récipient de volume V dont la forme peut être quelconque. Dans leur mouvement désordonné d'agitation thermique, les molécules entrent en collision avec la paroi du récipient. Elles exercent de ce fait une force sur la paroi qui est dirigée du gaz vers la paroi.



Gaz contenu dans un récipient. Élément de surface de la paroi.

Pour exprimer la force sur un petit élément de paroi de surface élémentaire dS , on définit le vecteur surface de la manière suivante :

- Sa norme est égale à la surface élémentaire dS .
- Il est orthogonal à l'élément de paroi et dirigé du gaz vers la paroi, c'est-à-dire vers l'extérieur du récipient.

On appelle pression P du gaz la grandeur physique telle que la force \vec{dF} exercée par le gaz sur l'élément de paroi \vec{dS} est égale à :

$$\vec{dF} = p\vec{dS}$$

L'unité de pression est le pascal (Pa) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$.

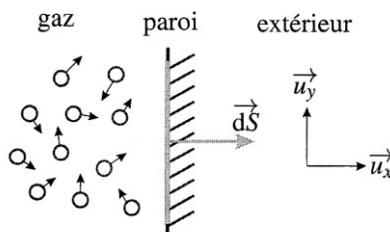
Remarque

- Le pascal est une unité assez petite. On utilise souvent souvent le bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, mais il ne faut pas oublier que l'unité du Système International est le pascal.
- 1 atmosphère = 1atm = 101325 Pa

b) Expression de la pression en fonction de la vitesse quadratique moyenne

On appelle m^* la masse d'une molécule du gaz et $n^* = N/V$ la densité moléculaire, nombre de molécules par unité de volume.

Pour le calcul on prend une base cartésienne :



« Zoom » sur
l'élément de surface et choix du
repère.

On fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Les molécules ont toutes une vitesse de norme égale à u ;
- Les molécules se déplacent uniquement dans la direction et le sens de l'un des six vecteurs de la base...
- En raison de l'isotropie de la distribution, il y a $1/6$ des molécules qui se déplacent dans la direction et le sens de chacun des six vecteurs précédents.

On note \overrightarrow{dF} la force exercée par les molécules du gaz sur l'élément de surface \overrightarrow{dS} . Si l'on applique la relation fondamentale de la dynamique à cet élément de paroi, cette force est reliée à la variation de la quantité de mouvement de \overrightarrow{dS} due aux chocs des particules pendant l'intervalle de temps dt par :

$$\overrightarrow{dp_{dS}} = \overrightarrow{dF} dt$$

Or, d'après le principe des actions réciproques, la force exercée par les molécules sur la paroi est l'opposé de la force exercée par la paroi sur les molécules, donc la variation de la quantité de mouvement de l'élément de paroi dS due au choc des molécules est l'opposé de la variation de quantité de mouvement des molécules venant frapper dS , soit :

$$\overrightarrow{dp_{dS}} = -\overrightarrow{dp_{molécules}}$$

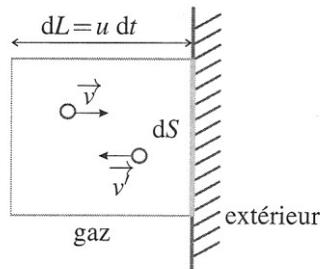
Pour déterminer \overrightarrow{dF} on va exprimer cette variation de quantité de mouvement $\overrightarrow{dp_{molécules}}$.

On calcule tout d'abord la variation de quantité de mouvement d'une molécule rebondissant sur la paroi. Cette molécule a, avant le choc, la vitesse $\vec{v} = u \vec{u}_x$ (seule possibilité pour qu'il y ait choc) et après le choc elle repart avec une vitesse finale $\vec{v}' = -u \vec{u}_x$.

La variation de la quantité de mouvement de cette molécule est donc :

$$\overrightarrow{dp_1} = m^* (\overrightarrow{v'} - \overrightarrow{v}) = -2m^* u \overrightarrow{u_x}$$

Il faut maintenant déterminer combien de molécules viennent heurter la paroi pendant un intervalle de temps dt . Pendant dt les molécules auront parcouru la distance $dL=udt$, si elles ne rencontrent aucun obstacle. Ainsi, les molécules venant heurter la paroi pendant dt doivent se situer à une distance inférieure ou égale à dL . Ce sont donc les molécules occupant le volume cylindrique $d\tau$, de hauteur dL et de section dS , situé devant la surface.



Cylindre de volume
 $d\tau = dS u dt$ contenant les
 molécules venant frapper dS
 pendant dt .

Ce volume contient $n^*d\tau$ molécules dont seulement $1/6$ se dirigent vers la paroi. Le nombre de molécules entrant en collision avec dS pendant dt est donc :

$$dN = \frac{1}{6} n^* d\tau = \frac{1}{6} n^* dS u dt$$

La variation de quantité de mouvement des molécules rencontrant la surface dS pendant dt est donc :

$$\overrightarrow{dp_{\text{molécules}}} = dN \overrightarrow{dp_1} = \frac{1}{6} n^* dS u dt (-2m^* u \overrightarrow{u_x})$$

$$\Leftrightarrow \overrightarrow{dp_{\text{molécules}}} = -\frac{1}{3} n^* m^* dS u^2 dt (\overrightarrow{u_x})$$

La variation de quantité de mouvement de dS pendant dt est donc :

$$\overrightarrow{dp_{ds}} = -\overrightarrow{dp_{\text{molécules}}} = \frac{1}{3} n^* m^* dS u^2 dt (\overrightarrow{u_x})$$

Sachant que la force dF exercée sur dS vérifie : $\overrightarrow{dp_{ds}} = \overrightarrow{dF} \overrightarrow{dt}$, on en déduit :

$$\overrightarrow{dF} = \frac{1}{3} n^* m^* u^2 dS \overrightarrow{u_x}$$

et puisque : $\overrightarrow{dF} = p \overrightarrow{dS}$, alors la pression est donnée par :

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

La pression est proportionnelle à la masse des molécules m^* , à la densité moléculaire n^* et à la vitesse quadratique moyenne u au carré.

Remarque :

Par une coïncidence heureuse, le calcul précédent donne le bon facteur numérique $1/3$ malgré le caractère simpliste de la distribution des vitesses envisagée.

II-3) Température

a) Définition cinétique de la température

La température T est une grandeur qui mesure l'énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique des particules microscopiques.

Dans un gaz monoatomique (gaz dont les molécules ne comportent qu'un seul atome) l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \text{ où } k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

La température T se mesure en kelvin, de symbole K.

La température T est parfois repérée par une valeur t° exprimée en degrés Celsius, de symbole $^\circ\text{C}$, avec :

$$T = 273,15 + t^\circ$$

b) Vitesse quadratique moyenne

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule monoatomique, assimilable à un point matériel de masse m^* est :

$$E_c = \frac{1}{2} m^* v^2$$

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est donc :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m^* \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m^* u^2$$

On en déduit la relation entre la vitesse quadratique moyenne et la

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m^* \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m^* u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

On admettra que cette relation est valable aussi dans le cas d'un gaz de molécules polyatomiques :

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

On peut calculer u dans le cas de deux gaz pour se rendre compte de l'ordre de grandeur important de cette vitesse à une température de 300 K :

- Pour le dihydrogène H_2 : $u=1900\text{m/s}$
- Pour le dioxygène O_2 : $u=470\text{m/s}$

On peut être impressionné par des valeurs aussi élevées. Les vitesses des molécules peuvent être très importantes.

Remarque :

Un résultat facile à retenir est que la vitesse quadratique moyenne est du même ordre de grandeur que la célérité du son dans le gaz.

III - Système thermodynamique

III-1) Système thermodynamique

a) Définition

On appelle système thermodynamique tout système constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques.

- Un échantillon de matière de taille macroscopique est un système thermodynamique.
- Un échantillon de matière de dimensions mésoscopique est aussi un système thermodynamique.

On peut prendre pour système un objet complexe comme, par exemple, un appareil de climatisation.

Choisir un système (on dit aussi « isoler » un système) revient à partager par l'esprit le monde en deux : d'une part le système choisi et d'autre part le reste de l'univers que l'on dénomme extérieur. On s'intéresse ensuite aux différents échanges (matière, énergie...) entre le système et l'extérieur.

b) Les différents systèmes

Un système fermé est un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur. Dans le cas contraire on parle de système ouvert.

Un système isolé est un système fermé qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.

Exemple :

Le système constitué par l'air contenu dans la chambre à air d'un pneu est un système ouvert pendant qu'on gonfle le pneu. C'est un système fermé quand la voiture roule. En cas de crevaison, c'est un système ouvert !

III-2) Variables d'état

a) Définition

Les variables d'état sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

Les variables d'état d'un échantillon de corps pur dans une seule phase sont : la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n (ou la masse m).

Certaines variables d'état sont des grandeurs purement macroscopiques comme le volume ou la masse. D'autres

proviennent de l'agitation thermique des particules microscopiques contenues dans le système comme la pression et la température.

b) Variables extensives

Si l'on mélange deux volumes d'eau V identiques à la même température T , on obtient un volume $2V$ d'eau à la température T . Le volume et la température sont des variables de natures différentes : le volume est une variable extensive et la température une variable intensive.

Une variable extensive est une variable X qui dépend de la taille du système.

Si l'on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 identiques alors :

$$X = X_1 + X_2$$

Le volume V , le nombre de particules microscopiques N , la quantité de matière n et la masse m sont des variables d'état extensives.

c) Variables intensives

Une variable intensive est une variable Y qui ne dépend pas de la taille du système.

Si l'on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 identiques alors :

$$Y = Y_1 = Y_2$$

La pression P , la température T sont deux variables intensives.

d) Grandeurs extensives d'un corps pur monophasé

Dans ce paragraphe on suppose que le système est un échantillon de corps pur dans une seule phase. Toute grandeur extensive X relative à Σ peut s'exprimer en utilisant :

- La quantité de matière n dans le système et la grandeur molaire X_m par la formule :

$$X = nX_m$$

- La masse m dans le système et la grandeur massique x par la formule :

$$X = mx$$

Remarque :

Les grandeurs molaires et massiques x sont des grandeurs intensives car elles sont le quotient de deux grandeurs extensives.

Exemple :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

IV - Équilibre thermodynamique

IV-1) Définition

Tout système thermodynamique abandonné à lui-même tend vers un état d'équilibre dans lequel ses variables d'état ne changent plus.

Un système thermodynamique à l'équilibre est un système dont les variables d'état sont toutes définies et constantes dans le temps.

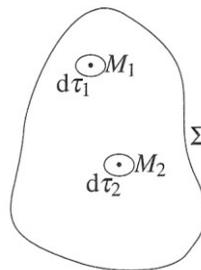
IV-2) Équilibre thermodynamique local

Il arrive qu'un système Σ soumis à une contrainte externe atteigne un état stationnaire (c'est-à-dire invariable dans le temps) mais dans lequel un paramètre d'état intensif Y n'est pas homogène (sa valeur dépend du point du système où on le mesure). Dans ce cas on ne peut pas attribuer une valeur à Y pour le système Σ et donc Σ n'est pas un système à l'équilibre.

Cependant on peut diviser Σ en volumes mésoscopiques pour lesquels Y a une valeur bien déterminée : il suffit que la taille des volumes mésoscopiques soit très inférieure à la distance caractéristique de variation de Y . Ceci permet de définir $Y(M)$, valeur locale de Y en un point M du système.

On fait de plus l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local selon laquelle ces volumes mésoscopiques sont quasiment des systèmes thermodynamiques à l'équilibre.

Le système hors d'équilibre Σ peut être dès lors décrit comme une réunion de systèmes thermodynamiques à l'équilibre.



$$Y(M_1) \neq Y(M_2)$$

donc Σ n'est pas un système à l'équilibre, mais $d\tau_1$ et $d\tau_2$ sont des systèmes à l'équilibre.

IV-3) Conditions d'équilibre

a) Définition

L'équilibre thermodynamique d'un système implique que soient réalisées les trois conditions d'équilibre suivantes :

- La condition d'équilibre mécanique,
- La condition d'équilibre thermique
- La condition d'équilibre de diffusion.

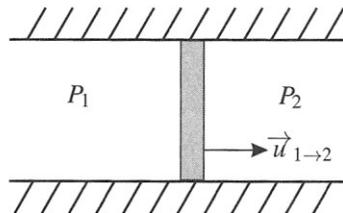
b) Équilibre mécanique

La condition d'équilibre mécanique suppose l'absence de tout mouvement macroscopique de matière dans le système.

Elle impose aussi que la somme des forces appliquées soit nulle sur toutes les parties mobiles dans le système et à la frontière du système.

Par exemple, les forces appliquées sur une paroi mobile de surface S séparant deux gaz de pressions P_1 et P_2 sont :

- La force de pression exercée par le gaz à la pression P_1 qui s'écrit : $P_1 S \overrightarrow{u}_{1 \rightarrow 2}$;
- La force de pression exercée par le gaz à la pression P_2 qui s'écrit $-P_2 S \overrightarrow{u}_{1 \rightarrow 2}$;
- D'autres forces éventuelles (force de frottement, poids, ...) dont la résultante suivant le vecteur $F_{1 \rightarrow 2} \overrightarrow{u}_{1 \rightarrow 2}$;



Paroi mobile séparant deux gaz.

La condition d'équilibre mécanique de la paroi s'écrit :

$$P_1 S \overrightarrow{u_{1 \rightarrow 2}} - P_2 S \overrightarrow{u_{1 \rightarrow 2}} + F_{1 \rightarrow 2} \overrightarrow{u_{1 \rightarrow 2}} = \vec{0} \Leftrightarrow P_1 = P_2 - \frac{F_{1 \rightarrow 2}}{S}$$

Si la paroi se déplace sans frottement et si aucune force autre que les forces de pression ne s'y applique $F_{1 \rightarrow 2} = 0$, et dans ce cas la condition d'équilibre est :

$$P_1 = P_2$$

c) Équilibre thermique

La condition d'équilibre thermique impose l'égalité de température dans tout le système. Elle impose aussi l'égalité entre la température du système et la température du milieu extérieur autour du système (qui doit être uniforme elle aussi).

d) Équilibre de diffusion

Cette condition intervient lorsque le système est un échantillon de corps pur diphasé (c'est-à-dire sous deux phases physiques différentes). Elle impose une relation entre la pression P et la température T dans le système.

IV-4) Équation d'état

a) Définition

L'expérience montre que les variables d'état d'un système ne sont pas indépendantes mais qu'il existe entre ces variables une relation vérifiée dans tous les états d'équilibre d'un système donné.

On appelle équation d'état une relation vérifiée par les variables d'état du système à l'équilibre.

Dans le cas d'un échantillon de matière sous une seule phase, il s'agit d'une relation liant la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n , qui peut s'écrire symboliquement :
 $f(T,P,V,n) = 0$.

L'équation d'état est un renseignement très utile quand on cherche à déterminer l'ensemble des variables d'état du système dans un état d'équilibre inconnu.

b) Équation d'état d'un gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle théorique de gaz dans lequel les molécules n'ont aucune interaction entre elles.

Dans le cas du gaz parfait on peut utiliser l'expression de la pression :

$$p = \frac{1}{3} n^* m^* u^2 = \frac{1}{3} n^* m^* \frac{3k_B T}{m} = n^* k_B T = \frac{N}{V} k_B T$$

Donc :

$$pV = Nk_B T$$

On écrit le plus souvent cette relation en remplaçant le nombre des particules microscopiques par leur quantité de matière ce qui fait apparaître la constante des gaz parfaits :

$$pV = n \cdot N_A k_B T \text{ où } R = N_A k_B = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$\Leftrightarrow pV = nRT$$

Il est important de noter que dans l'équation, les différentes grandeurs sont exprimées dans les unités du Système International :

- P en pascal
- V en mètre cube
- T en kelvin
- n en mole.

D'après l'équation du gaz parfait le volume molaire V_m d'un gaz parfait, pour une température T et une pression P , est :

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

et le volume massique :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{Mp} = \frac{V_m}{M}$$

où M est la masse molaire du gaz parfait.

Exemple

Bien qu'un gaz réel ne se comporte pas, en général, comme un gaz parfait, cette formule permet de trouver le bon ordre de grandeur du volume molaire d'un gaz. Par exemple, dans les conditions normales de température et pression (CNTP), soit pour $T=273,15$ K et $P=1,013 \cdot 10^5$ Pa, on calcule :

$$V_m = \frac{RT}{p} = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$$

valeur qui a déjà été utilisée dans le courant de ce chapitre.

Dans des conditions de température et de pression les gaz parfaits ont tous le même volume molaire, mais leur volume massique dépend de la masse molaire. Pour de l'air, de masse molaire 29 g mol^{-1} , le volume massique dans les conditions normales est :

$$v = \frac{V_m}{M} = 0,773 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \Rightarrow \rho_{\text{air}} = 1,29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

c) Équation d'état d'une phase condensée idéale

On appelle phase condensée un solide ou un liquide. Une phase condensée se distingue fortement d'un gaz par les caractères suivants :

- Elle a une masse volumique nettement plus importante (d'où son nom de phase condensée) qui est typiquement 1000 fois plus grande que la masse volumique d'un gaz ;
- Son volume diminue très peu lorsque la pression augmente : une phase condensée est très peu compressible ;
- Son volume augmente très peu lorsque la température augmente : une phase condensée est très peu dilatable.

Le modèle le plus simple est la phase condensée indilatable et incompressible dont le volume est une constante, indépendante de la température et de la pression. Son équation d'état s'écrit :

$$V = nV_{m,0}$$

où $V_{m,0}$ est le volume molaire qui a une valeur constante, indépendante de la température et de la pression.

Exemple :

Il faut connaître l'ordre de grandeur du volume molaire d'une phase condensée. On peut prendre comme point de repère l'exemple de l'eau dont la masse volumique dans les conditions normales est bien connue :

$$V_{m,eau} = \frac{M_{eau}}{\rho_{eau}} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{1000} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Il est environ 1000 fois plus petit que le volume molaire du gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression que l'on a calculé plus haut.

V - Énergie interne, capacité thermique à volume constant

V-1) L'énergie interne U

a) Définition

Pour définir l'énergie interne d'un système thermodynamique Σ on se place dans un référentiel où Σ est macroscopiquement au repos, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique.

L'énergie interne U du système thermodynamique Σ est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques de Σ . Elle comprend :

- L'énergie cinétique des particules microscopiques,
- L'énergie potentielle d'interaction de ces particules.

L'énergie interne se mesure en joules, de symbole J.

U dépend des variables d'état T, P, V, n du système Σ . C'est une fonction d'état du système :

$$U = U(T, P, V, n)$$

b) Propriétés

L'énergie interne est une fonction d'état extensive : pour un échantillon de corps pur monophasé, elle est proportionnelle à la quantité de matière.

Elle est aussi additive, ce qui s'écrit :

$$U = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$$

V-2) La capacité thermique à volume constant C_v

a) Définition

On appelle capacité thermique à volume constant d'un système fermé Σ la grandeur C_v telle que la variation dU de l'énergie interne de Σ lorsque la température varie de dT , le volume restant constant, est :

$$dU = C_v dT \text{ à volume constant}$$

C_v se mesure en joules par kelvin : JK^{-1}

La capacité thermique à volume constant dépend a priori de la température. Ainsi, la variation d'énergie interne du système dans une transformation isochore (c'est-à-dire dans laquelle le volume reste constant) où la température passe de la valeur T_i à la valeur T_f est donnée par :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

b) Propriétés

La capacité thermique à volume constant est une grandeur extensive et additive.

Pour un échantillon de corps pur, dont la « taille » est donnée par la quantité de matière n elle se calcule par :

$$C_v = nC_{vm}$$

où C_{vm} est la capacité thermique molaire à volume constant qui s'exprime en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Si la « taille » est donnée par la masse m , on la calcule par :

$$C_v = mc_v$$

où c_v est la capacité thermique massique à volume constant qui s'exprime en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

En notant M la masse molaire du corps pur, on a $m = nM$, donc :

$$C_{vm} = Mc_v$$

V-3) Cas d'un gaz parfait

a) Cas du gaz parfait monoatomique

Dans un gaz parfait les particules n'interagissent pas donc leur énergie potentielle d'interaction est nulle. Ainsi l'énergie interne se réduit à l'énergie cinétique des particules. L'expression gaz parfait monoatomique désigne un gaz parfait dont les molécules ne comportent qu'un atome (cas des gaz rares comme l'hélium et le néon). On a vu que l'énergie cinétique moyenne par particule est alors :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Par suite l'énergie interne d'un échantillon de N particules d'un gaz parfait monoatomique est :

$$U = N \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

Si T varie de dT , U varie de $dU = \frac{3}{2} n R dT$ donc la capacité thermique à volume constant est :

$$C_v = \frac{3}{2} n R$$

La capacité thermique à volume constant molaire et la capacité thermique à volume constant massique sont donc, en notant M la masse molaire du gaz :

$$C_{vm} = \frac{3}{2} R \text{ et } c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$$

Numériquement : $C_{vm} = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

L'énergie interne molaire du gaz parfait monoatomique est

$$U_m = \frac{3}{2} RT$$

Elle ne dépend que de la température. Ce résultat est connu sous le nom de première loi de Joule et il est vérifié par tous les gaz parfaits.

b) Cas d'un gaz parfait diatomique

Le cas du gaz parfait diatomique est particulièrement important. En effet l'air est constitué essentiellement de diazote N_2 et de dioxygène O_2 , deux gaz diatomiques.

Pour un gaz parfait non monoatomique, la capacité thermique à volume constant dépend a priori de la température. Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, elle vaut :

$$C_v = \frac{5}{2} nR$$

La capacité thermique molaire à volume constant et la capacité thermique massique à volume constant du gaz parfait diatomique sont alors :

$$C_{vm} = \frac{5}{2} R \text{ et } c_v = \frac{5}{2} \frac{R}{M}$$

Numériquement : $C_{vm} = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Elle est plus élevée que pour un gaz parfait monoatomique.

c) Première loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule : leur énergie interne molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire :

$$U_m = U_m(T)$$

La capacité thermique molaire à volume constante est alors :

$$C_{vm} = \frac{dU}{dT}$$

Sur un domaine de température où C_{vm} peut être considérée comme constante on a :

$$U_m(T) = C_{vm}T + cste \text{ et } \Delta U_m = C_{vm}\Delta T$$

5-4) Cas d'une phase condensée incompressible

a) Énergie interne d'une phase condensée incompressible

Comme il a été dit plus haut, les phases condensées (solide et liquide) sont quasiment incompressibles. Ainsi, le volume molaire V_m est une constante V_{m0} . L'énergie interne molaire U_m peut dépendre a priori de la température T et de la pression P . On admettra qu'une variation de pression est sans influence, non seulement sur le volume, mais aussi sur les autres propriétés thermodynamiques de la phase condensée incompressible, parmi lesquelles son énergie interne.

L'énergie interne d'une phase condensée (solide ou liquide) incompressible ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T).$$

La capacité thermique molaire à volume constant est donc :

$$C_{vm} = \frac{dU_m}{dT}$$

On utilise souvent pour les phases condensées l'énergie interne massique $u(T)$ et la capacité thermique à volume constant massique :

$$c_v = \frac{du}{dT}$$

b) Capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant n'a pas la même valeur que pour un gaz parfait, elle peut être beaucoup plus grande. Par exemple, pour l'eau :

$$c_{v,eau} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1} \Rightarrow C_{vm,eau} = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Toutefois l'eau est un liquide de capacité thermique particulièrement élevée.

c) Variation de l'énergie interne molaire entre deux températures

La capacité thermique à volume constant d'une phase condensée dépend en toute rigueur de la température. Cependant, dans un domaine de température limité, on pourra la considérer comme quasiment constante et écrire la variation d'énergie interne molaire entre deux températures T_1 et T_2 de la manière suivante :

$$\Delta U_m = C_{vm} \Delta T$$