

Thermodynamique

I — Introduction à la thermodynamique

Description d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique est une partie de l'univers limité par une surface fermée, comprenant un grand nombre de particules microscopiques.

- La surface peut être réelle (paroi), ou fictive.

Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique

Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, ce dernier est constitué d'atomes **punctuels** et **sans interactions** entre eux.

La répartition statistique des vitesses des atomes est :

- **homogène**, c'est-à-dire identique quel que soit l'endroit où l'on se trouve dans le gaz ;
- **isotrope**, c'est-à-dire que la vitesse d'un atome peut être dirigée vers n'importe quelle direction avec la même probabilité.

Un volume V à l'échelle macroscopique contient un nombre N très grand d'atomes, uniformément répartis. On définit la **densité volumique de particules** $n = \frac{N}{V}$.

On définit la **vitesse quadratique moyenne** des N atomes

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

où v_i est la vitesse du i -ième atome. La valeur moyenne du carré de la vitesse des atomes est notée $\langle v^2 \rangle$.

Température cinétique du gaz parfait monoatomique

La **température cinétique** T d'un gaz parfait monoatomique est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne des atomes :

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

où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la **constante de Boltzmann** et m_0 la masse d'un atome.

- La température s'exprime en **kelvin** (K).
- La vitesse quadratique moyenne s'exprime en fonction de la température : $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$.

Pression cinétique du gaz parfait monoatomique

La force $d\vec{F}$ exercée par un gaz sur un élément de surface $d\vec{S}$ d'une paroi (orienté vers l'extérieur) s'écrit, par définition de la pression

$$d\vec{F} = P d\vec{S}.$$

- L'unité de la pression est le **pascal** (Pa).

- La force s'exerçant sur la paroi est due aux « chocs » des atomes sur la paroi.
- Dans un volume donné, $1/6^e$ des atomes ont leur vitesse dirigée selon chacune des directions $\vec{e}_x, -\vec{e}_x, \vec{e}_y, -\vec{e}_y, \vec{e}_z, -\vec{e}_z$.

La **pression cinétique** P d'un gaz parfait monoatomique s'exprime à partir de la vitesse quadratique moyenne des atomes :

$$P = \frac{1}{3} n m_0 u^2.$$

Équation d'état

Grandeur intensive, grandeur extensive

Une **grandeur intensive** est définie localement, et est indépendante de la taille du système.

- La température et la pression sont des grandeurs intensives.
- Une grandeur intensive définie en un point M est définie à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire sur un volume $d\tau$ petit à l'échelle macroscopique, mais suffisamment grand à l'échelle microscopique pour contenir un grand nombre de particules.

Une **grandeur extensive** est définie pour la totalité du système. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes disjoints.

- La masse, le volume, la charge électrique, la quantité de matière sont des grandeurs extensives.
- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive ; ex. : masse volumique.

Description d'un système à l'équilibre : variables d'état, équation d'état

Un système est à l'équilibre lorsque ses grandeurs intensives sont uniformes et ne varient pas au cours du temps.

- Un système dont les grandeurs intensives sont uniformes est dit **homogène**.

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

- Les variables d'état décrivant un gaz sont la pression P , la température T , le volume V , et la quantité de matière n . On peut regrouper ces deux dernières grandeurs extensives en une grandeur intensive : le volume molaire $V_m = V/n$.

Lorsqu'un système thermodynamique est dans un état d'équilibre, ses variables d'état sont reliées par une **équation d'état**.

- La forme générale de l'équation d'état d'un système gazeux homogène est $f(P, T, V_m) = 0$.

Équation d'état du gaz parfait

L'équation d'état d'un gaz parfait à l'équilibre est

$$PV = nRT.$$

La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- La pression P s'exprime en pascal (Pa), le volume V en m^3 et la température T en kelvins (K).
- On peut écrire l'équation d'état du gaz parfait en fonction de variables intensives : $PV_m = RT$.
- On a $R = k_B N_A$.

Équation d'état d'un fluide réel : le modèle de Van der Waals

Le modèle de Van der Waals prend en compte la taille non nulle des molécules et leurs interactions. L'équation d'état correspondante est

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

où a et b sont des constantes caractéristiques du gaz.

- Le covolume nb est le volume propre occupé par les n moles de molécules.
- Le terme $n^2 a/V^2$ traduit l'attraction entre les molécules du gaz.

Propriétés thermoélastiques des fluides

Les variables d'état P , V et T d'un fluide à l'équilibre sont reliées par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Lorsque l'équation d'état n'est pas connue, le fluide est décrit par ses propriétés thermoélastiques.

La **dilatation** est la variation de volume quand la température varie, la pression étant constante.

Le **coefficient de dilatation isobare** est défini par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

La **compressibilité** est la variation de volume quand la pression varie, la température étant constante.

Le **coefficient de dilatation isobare** est défini par

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

- Le coefficient α s'exprime en K^{-1} ; le coefficient χ_T s'exprime en Pa^{-1} .
- Dans les cas usuels, $\alpha > 0$ et $\chi_T > 0$ (d'où le signe $-$).

Énergie interne

L'énergie interne d'un gaz est la somme de l'énergie cinétique microscopique de ses molécules et de l'énergie potentielle dont dérivent les forces d'interaction entre les molécules :

$$U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{micro}}$$

Cas du gaz parfait monoatomique

L'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température. Pour un gaz parfait monoatomique, elle s'écrit

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

- Les interactions étant négligées dans le modèle du gaz parfait, son énergie interne se réduit à l'énergie cinétique de ses molécules.

Cas du gaz parfait non monoatomique

Aux températures usuelles, l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est donnée par

$$U(T) \approx \frac{5}{2} nRT.$$

- L'air est principalement constitué de molécules diatomiques (O_2 et N_2).
- On associe une énergie interne $\frac{1}{2} nRT$ par degré de liberté de mouvement des molécules. Un atome possède trois degrés de liberté de mouvement (translation); une molécule diatomique possède de plus deux degrés de liberté de rotation, et un degré de liberté de vibration que l'on peut observer à température élevée.

Capacité thermique à volume constant

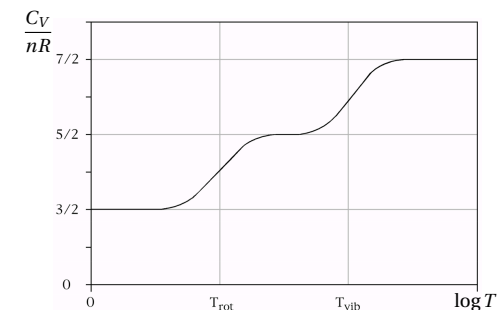
Dans le cas d'un fluide réel, l'énergie interne dépend de la température et du volume : $U(T, V)$.

La **capacité thermique à volume constant** est définie par

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

Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

- On définit la capacité thermique molaire à volume constante $C_{V,m} = C_V/n$, et la capacité thermique massique à volume constante $c_V = C_V/m$.
- Pour un gaz parfait monoatomique, on a $C_V = \frac{3}{2} RT$.
- Pour un gaz parfait diatomique, la capacité thermique à volume constant varie avec la température : elle augmente quand des degrés de liberté supplémentaires sont activés.



Dans le cas du diazote, on a $T_{\text{rot}} = 2,9 \text{ K}$ et $T_{\text{vib}} = 3374 \text{ K}$. Aux températures usuelles, on a donc $C_V \approx \frac{5}{2} nR$.

Énergie interne d'un fluide dans le modèle de Van der Waals

L'énergie interne d'un gaz de Van der Waals est de la forme

$$U(T, V) = U_{\text{GP}}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

où $U_{\text{GP}}(T)$ est l'énergie interne du gaz parfait de même structure moléculaire; le terme correctif est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules du gaz.

Énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable

Les liquides et les solides sont des phases condensées.

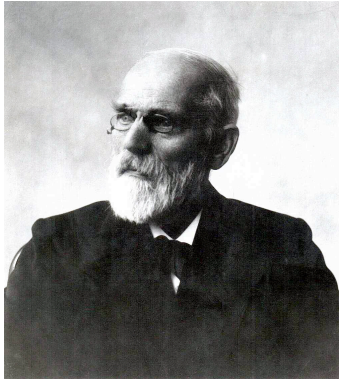
Le volume d'une phase condensée incompressible et indilatable reste constant.

On peut considérer que l'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de la température : $U(T)$. On peut alors écrire

$$dU = C_V(T) dT.$$

- En notant $c(T)$ la capacité calorifique massique (ou chaleur massique), on a $dU = mc(T) dT$.
- Aux températures usuelles, on peut souvent considérer C_V constante.

Mais qui était-il ?



Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

Physicien néerlandais, lauréat du prix Nobel de physique en 1910 « pour ses travaux sur l'équation d'état des gaz et des liquides ».

Il commence comme instituteur, puis devient professeur de collège à 25 ans, tout en continuant ses études à l'université de Leyde. Il enseigne alors la physique, et poursuit bénévolement des travaux de recherche. Il soutient une thèse en 1873 sur la continuité des états liquides et gazeux, dans laquelle il expose son équation d'état

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

qui permet une meilleure approche du comportement réel des gaz parfaits, surtout au voisinage de la zone de liquéfaction.

Il systématise l'utilisation des variables réduites, en énonçant en 1880 la loi des états correspondants : l'équation d'état peut s'exprimer en fonction de la pression critique P_c , du volume critique V_c et de la température critique T_c ; en introduisant les variables adimensionnées $\bar{P} = P/P_c$, $\bar{V} = V/V_c$ et $\bar{T} = T/T_c$, il obtient l'équation

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}} \right) (3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}$$

qui ne fait intervenir aucun paramètre spécifique à la substance considérée.