

Systèmes thermodynamiques à l'équilibre

Niveau : CPGE/L1

Prérequis :

Introduction

Un système thermodynamique est un système contenant un très grand nombre de particules élémentaires (gaz, liquide, solide, électrons dans un métal...). Il est séparé du reste de l'univers (appelé milieu extérieur) par une surface fermée, qui peut être réelle (gaz dans une enceinte) ou fictive (liquide dans une fiole à l'air libre). A travers cette surface, il peut se produire des échanges entre le système et le milieu extérieur.

I Description d'un système thermodynamique

1) Types de systèmes et échelles de description

On définit 3 types de systèmes :

- système ouvert : transfert de matière, avec ou sans transfert d'énergie
- système fermé : pas de transfert de matière
- système isolé : pas de transfert de matière, ni d'énergie

Il existe 3 niveaux de description :

- échelle macroscopique : Il s'agit de notre échelle, observable expérimentalement. La matière paraît continue et le système est décrit à partir de grandeurs macroscopiques (masse, température, pression...)
- échelle microscopique : C'est l'échelle des particules élémentaires. Le système est décrit par N particules en mouvement et en interactions et par $6N$ paramètres (positions et vitesses)
- échelle mésoscopique : Il s'agit d'une échelle intermédiaire. On étudie un petit volume dV contenant un très grand nombre de particules (10^{17} pour un gaz en conditions normales), on considère que le milieu est continu et suffisamment petit (on considère que les grandeurs macroscopiques sont uniformes)

Utilité de l'échelle mésoscopique : prendre l'exemple de la masse volumique : $\rho = \frac{m}{V}$ à l'échelle macroscopique (valeur moyenne \rightarrow ne peut rendre compte des inhomogénéités dans le système), à l'échelle microscopique la masse volumique n'a pas de sens (il faudrait préciser à chaque instant la position de chaque particule), l'échelle mésoscopique permet de définir une masse volumique en un point $M \rightarrow \rho(M) = \frac{dm}{dV}$, la masse volumique peut être définie localement en tout point du système (on a donc une description continue de la matière à l'échelle mésoscopique).

2) Différentes phases de la matière

On distingue principalement 3 phases (ou états) :

- état solide : à l'échelle macroscopique, il s'agit d'un système qui possède un volume propre et qui ne s'écoule pas. A l'échelle microscopique, on le caractérise par un état compact où les distances entre les particules sont très faibles. De plus ces particules sont rangées de façon ordonnée, présentant une périodicité spatiale.

$$\rho_{fer} = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$$

- état liquide : à l'échelle macroscopique, il s'agit d'un système qui possède un volume propre et qui peut s'écouler. Il s'adapte à la forme du récipient qui le contient. A l'échelle microscopique, les particules sont quasiment en contact mais ne sont pas ordonnées, elles peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres.

$$\rho_{eau} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$$

- état gazeux : à l'échelle macroscopique, le gaz n'a pas de volume propre, il occupe tout l'espace auquel il a accès. A l'échelle microscopique, les particules sont à grande distance les unes des autres par rapport à la dimension des particules, donc les interactions entre particules sont faibles.

$$\rho_{air} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$$

Dans un liquide comme dans un gaz, les particules se déplacent librement et entrent en collision les unes avec les autres. La distance parcourue par une particule entre deux chocs est appelée libre parcours moyen, noté L .

Pour un liquide $L \approx 10^{-10}$ m, pour un gaz $L \approx 70$ nm.

Autres états de la matière : plasma (gaz ionisé), cristaux liquides (propriétés intermédiaires entre solide et liquide, superfluide (la matière se comporte comme un fluide dépourvu de toute viscosité)).

II Étude macroscopique d'un système monophasé

1) Variables d'état

Ce sont des grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état du système à un instant donné. Il en existe 2 types :

- variables extensives : elles dépendent de la taille du système et sont additives (ex : volume, charge, énergie, masse...).
- variables intensives : elles ne dépendent pas de la taille du système et sont définies en chaque point du système (pression, température, masse volumique).

A chaque grandeur extensive, on peut associer des grandeurs intensives molaire et massique,

$$\text{ex : } V_m = \frac{dV}{dn} \text{ et } v = \frac{dV}{dm} = \frac{1}{\rho}$$

On peut aussi définir une phase ou un état grâce aux grandeurs intensives. Une phase est une région d'un système dans laquelle toutes les grandeurs intensives varient continuellement. Une discontinuité signifie qu'il y a plusieurs phases.

2) Système à l'équilibre

- équilibre thermique : un corps en équilibre thermique possède la même température en chacun de ses points.

Deux corps en contact prolongé se mettent en équilibre thermique et ont la même température, et si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième corps alors ils sont en équilibre entre eux (principe zéro de la thermodynamique).

- équilibre mécanique : on considère un gaz dans un cylindre fermé par un piston mobile de masse m et de surface S à l'équilibre. L'extérieur est la pression P_0 .

Piston horizontal : *Schéma*, $P=P_0$

Piston vertical : *Schéma*, $P=P_0+mg/S$

- équilibre thermodynamique : un système est à l'équilibre thermodynamique s'il est à l'équilibre thermique et mécanique (aucune variation des grandeurs macroscopiques), et s'il n'y a aucun transfert de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur.

3) Équation d'état

Pour tout système thermodynamique, il est possible expérimentalement de trouver des relations entre les différentes variables d'état. La relation entre les différentes variables d'état d'un système en équilibre macroscopique est appelée équation d'état du système. Pour un fluide, l'équation s'écrit sous la forme $f(n, P, V, T)=0$.

On ne peut pas écrire l'équation d'état si le système n'est pas à l'équilibre.

- Pour le gaz parfait, $PV=nRT$. Pour un mélange de gaz, on peut définir la pression partielle P_i du gaz i comme la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le récipient.

Le modèle du gaz parfait a ses limites : il est bon à basse pression, mais à haute pression il n'est plus valable.

On peut alors trouver des équations d'état plus complexes.

Gaz de Van der Waals : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$, a est le terme de cohésion, b est le covolume molaire.

- Pour une phase condensée, une variation de pression n'affecte quasiment pas le volume molaire. Pour écrire l'équation d'état d'une phase condensée, on fait l'hypothèse qu'elle est incompressible et indilatable (pas de variation de volume molaire avec la température). L'équation d'état s'écrit alors : $V_m(T, P)=V_{m0}$.

III Étude microscopique d'un système monophasé

1) Introduction à la théorie cinétique des gaz parfaits

On considère un volume mésoscopique dV contenant un grand nombre de molécules N . Les molécules dans un fluide sont en mouvement incessant, appelé mouvement brownien, dû à l'agitation thermique. Ainsi, les composantes des vecteurs positions et vitesses des molécules sont distribuées au hasard. La distribution des vitesses est permanente et homogène (elle ne varie pas au cours du temps et dans l'espace). Toutes les directions sont équiprobables (isotropie des vitesses).

La valeur moyenne de la vitesse s'écrit : $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \vec{v}_i$

Pour caractériser l'agitation thermique, on introduit la vitesse quadratique moyenne :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N v_i^2}$$

Une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'agitation thermique, soit de l'énergie cinétique moyenne des molécules. On peut montrer que :

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

Par ailleurs, on peut montrer que la pression cinétique s'écrit : $P = \frac{1}{3} n^* m \langle v^2 \rangle$, avec $n^* = \frac{dN}{dV}$ la densité moléculaire.

Les deux relations précédentes permettent de retrouver l'équation d'état du gaz parfait.

2) Énergie interne

D'après ce qui précède, les systèmes thermodynamiques contiennent une énergie cinétique microscopique d'agitation thermique. Dans un système thermodynamique quelconque, il y a aussi des interactions entre les particules, on doit donc considérer une énergie potentielle microscopique. On définit alors l'énergie interne comme la somme de toutes les énergies microscopiques :

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

Il est souvent utile de connaître les variations de l'énergie interne d'un système en fonction de la température en maintenant le volume constant. On définit alors la capacité thermique à volume constant :

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

On peut également définir la capacité thermique molaire et la capacité thermique massique.

Pour un gaz parfait, il n'y a pas d'interaction, donc $U = E_c$. Si le gaz parfait est monoatomique :

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

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R$$

Pour une phase condensée, l'énergie interne ne dépend que de la température.

Conclusion