

CHAPITRE ECT1

Description macroscopique d'un système thermodynamique à l'équilibre

➤ Problématique

FIGURE 1 : Casserole d'eau et pompe à vélo

Question : Quelles sont les grandeurs caractéristiques pour décrire les différents systèmes thermodynamiques : eau dans la casserole, air dans la pompe à vélo ?

- En **mécanique** du point ou du solide, la dissipation d'énergie mécanique par frottements s'accompagne d'une augmentation de la température : pourtant, cette grandeur n'a pas été prise en compte en mécanique.
- La **thermodynamique** est l'étude des **transferts de l'énergie** au sein de **systèmes macroscopiques** : elle permet de généraliser la conservation de l'énergie des systèmes isolés en prenant en compte une nouvelle forme **d'énergie microscopique** : l'énergie interne.
- Ce chapitre présente des **modèles thermodynamiques** simples pour un corps pur sous une seule phase. Le but est de décrire le système thermodynamique à l'échelle macroscopique à l'aide d'un **petit nombre de variables**, définies en se plaçant à une **échelle d'observation** adaptée.

1 Description d'un système thermodynamique

1.1 Système thermodynamique

- Définition : Un **système thermodynamique** est un échantillon de matière qui contient trop de particules pour que la description individuelle de celles-ci soit possible.

De façon générale, un système peut être constitué d'une ou plusieurs **espèces chimiques**, se présenter sous une ou plusieurs **phases** ou **états**.

- Autour du système thermodynamique

Définition : Le **milieu extérieur** correspond à tout ce qui n'est pas le système.

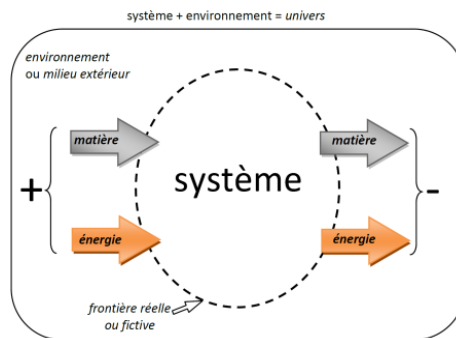


FIGURE 2 : Système thermodynamique

Définition : L'univers thermodynamique correspond à l'association du système étudié et de tout ce qui interagit avec lui (sources de chaleur...) : système thermodynamique + milieu extérieur.

Définition : Un système thermodynamique, constitué d'un corps ou d'un ensemble de corps, est séparé du **milieu extérieur**, par une **surface fermée**, appelée **frontière**.

1.2 Interactions d'un système avec l'extérieur

➤ Nature des échanges

Deux types d'échanges sont possibles entre le système et le milieu extérieur :

- **échanges de matière** lorsque le système est **ouvert** : une partie de la frontière est **fictive** ;

Exemple : la surface libre de l'eau dans la casserole

- **échanges d'énergie** :

- **travail mécanique**, noté δW ; par exemple, le travail mécanique des forces de pression qui s'échange au travers de **parois mobiles (forcément matérielles)** ;

Exemple : piston d'une seringue

- **énergie thermique ou chaleur**, notée δQ . La rapidité du transfert de chaleur dépend de la nature de la paroi : le transfert est rapide lorsque la paroi est **diatherme** ; il est impossible lorsque la paroi est **adiabatique**. Le transfert de chaleur peut se faire par **conduction**, **convection** ou **rayonnement**.

Exemples : fond en cuivre de la casserole : paroi matérielle diatherme (conduction) ; surface libre de l'eau : frontière fictive diatherme (convection) ; bouteille thermos : paroi matérielle adiabatique

➤ Nature des parois

Les **contraintes externes** sont imposées au système par ses **parois** et conditionnent ses **échanges** avec le milieu extérieur lors de son éventuelle **évolution**.

Il est donc important de bien préciser les **propriétés de la surface** qui délimite le système.

Propriété : La **surface fermée** qui délimite le système peut être :

- **matérielle ou fictive ;**
- **fixe ou mobile ;**
- **diatherme ou adiabatique.**

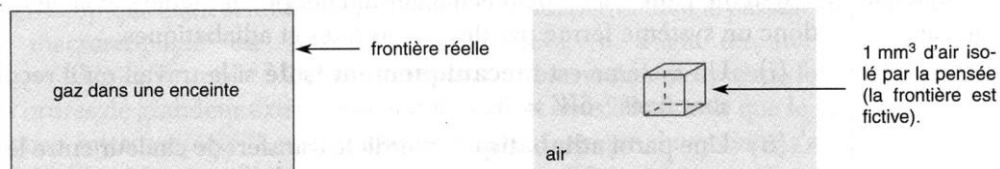


FIGURE 3 : Frontière matérielle (réelle) ou fictive

➤ Nature des systèmes

Système	Transfert de matière	Transfert d'énergie
Ouvert		
Fermé		
Isolé		

FIGURE 4 : Échanges possibles en fonction de la nature du système thermodynamique

➤ Convention thermodynamique (ou récepteur)

Par convention, les échanges du système avec le milieu extérieur sont comptés **positivement** s'ils sont **reçus** par le **système**, négativement s'ils sont cédés par le système au milieu extérieur.

Système	Transfert de matière	Transfert d'énergie	
	Paroi : <i>matérielle ou fictive ?</i>	Paroi matérielle : <i>fixe ou mobile ?</i>	Paroi matérielle : <i>diatherme ou adiabatique ?</i>
Ouvert			
Fermé			
Isolé			

FIGURE 5 : Nature des parois en fonction de la nature du système thermodynamique

➤ Cas de l'univers

Propriété : L'univers thermodynamique constitue un système **isolé**.

➤ Exercice d'application 1

Décrire la nature du système thermodynamique constitué par l'eau contenue dans une casserole (cf. problématique), ainsi que la nature de la frontière. Donner un exemple de système fermé et de système isolé.

Réponse

1.3 Échelles d'étude

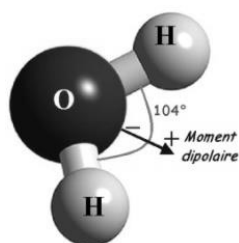


FIGURE 6 : De l'échelle microscopique (molécule d'eau)
à l'échelle macroscopique (verre d'eau)

➤ Échelle microscopique

Définition : L'échelle microscopique correspond au domaine des atomes et des molécules (exemple : molécule d'eau), dont la taille est de l'ordre de $\lambda = 10^{-10}$ m. À cette échelle, l'état de la matière est **discontinu**.

C'est un système mécanique complexe car **l'état mécanique de chaque molécule** à un instant t est déterminé par la connaissance de **6 paramètres** (3 composantes pour la position et 3 composantes pour la vitesse). Pour N molécules, il faut donc déterminer **$6N$ paramètres** ! Pour résoudre un tel problème de mécanique, on raisonne sur les **grandeurs moyennes** : c'est la **thermodynamique statistique**.

➤ Échelle macroscopique

Définition : L'échelle macroscopique correspond au domaine observable par l'être humain. La dimension caractéristique est $L \approx 1$ m. À cette échelle, l'état de la matière est **continu**.

L'état d'un corps est caractérisé par la mesure de plusieurs grandeurs physiques (température, masse, pression...). L'étude d'un corps macroscopique observé à l'échelle macroscopique obéit à des **lois physiques simples** et l'étude thermodynamique nécessite la connaissance de **peu de paramètres** : c'est la **thermodynamique classique**.

➤ Changement d'échelle

Le **passage du domaine microscopique au macroscopique** est donné par le **nombre d'Avogadro** : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

➤ Échelle mésoscopique

Définition : L'**échelle mésoscopique** est l'échelle intermédiaire entre la mole (macroscopique) et la molécule (microscopique). Elle correspond à un **volume élémentaire** autour d'un point M d'étude de l'ordre du μm^3 . Ce volume est petit à l'échelle macroscopique, mais il contient suffisamment de particules pour que les grandeurs thermodynamiques soient définies. À cette échelle, la matière apparaît comme **continue**.

1.4 États ou phases de la matière

➤ **Définition** : Une **phase** est une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa **composition chimique** et par son **état physique**. Il y a **continuité** des variables intensives.

➤ Il existe essentiellement 3 phases = 3 états : gaz, liquide, solide.

➤ Remarque

Il existe d'autres états : le **plasma** (séparations des noyaux et des électrons à très haute température) constitue l'essentiel de l'univers, mais n'est pas présent sur Terre ; le **fluide supercritique**...

État physique	Caractéristiques microscopiques	Caractéristiques macroscopiques		
Solide				
Liquide				
Gaz				

FIGURE 7 : Caractéristiques des états de la matière

1.5 Variables d'état

1.5.1 Définitions

➤ Variables descriptives d'un système

Définition : Les **variables d'état** sont les grandeurs **macroscopiques** définissant l'état thermodynamique d'un système et susceptibles d'être modifiées lors d'une transformation quelconque du système.

Propriété : Les variables d'état d'un échantillon de corps pur dans une seule phase sont au nombre de 4 : le **volume** V (m³), la **température** T (K), la **pression** P (Pa), la **quantité de matière** n (mol).

➤ Variables d'état d'origine macroscopique : V et n

On considère un système de volume V , constitué de N molécules.

Définition : La **mole** est la quantité de matière contenant N_A molécules avec : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: nombre d'Avogadro

Définition : La **quantité de matière** n (nombre de moles de molécules) est :

➤ Variables d'état d'origine microscopique

❖ La **température** T est une mesure de l'**agitation des particules** qui constituent la matière : grandeur **thermique ou thermodynamique**

Unité : **Kelvin** ou degré **Celsius** tel que :

❖ La **pression** P résulte des **chocs des particules** sur les parois de l'enceinte : grandeur **mécanique**

Définition : En un point M de la paroi séparant le système thermodynamique de l'extérieur, la pression P est la **force pressante surfacique** (par unité de surface) **exercée par le système sur l'extérieur**. La force pressante élémentaire s'écrit :

$$d\vec{F} = Pd\vec{S} = PdS\vec{n}_{ext}$$

où \vec{n}_{ext} est un vecteur unitaire normal à la paroi et orienté vers l'extérieur, dS un élément de surface.

Pour un point M quelconque du fluide, on définit de la même façon la pression $P(M)$ en imaginant une **surface fictive** d'orientation quelconque autour de M .

Unité : le **Pascal** (Pa), ou le **bar** : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 1000 \text{ hPa}$

1.5.2 Grandeurs extensives

- **Définition** : Les grandeurs **extensives** sont des grandeurs macroscopiques liées aux dimensions du système et **proportionnelles à la quantité de matière**.

- **Propriété** : Les grandeurs extensives sont des grandeurs **globales** (définies pour l'ensemble du système) et **additives**.

- **Exemples**

Volume V , masse m , quantité de matière n , force pressante sur une paroi...

1.5.3 Grandeurs intensives

- **Définition** : Les grandeurs **intensives** sont des grandeurs macroscopiques **indépendantes** de la taille du système et de la quantité de matière.

- **Propriété** : Les grandeurs intensives sont des grandeurs **locales** (définies en chaque point du système).

- **Exemples**

Température T , pression P , concentration $C = \frac{n}{V}$, masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$,

volume molaire $V_m = \frac{V}{n} \dots$

- **Remarque**

Le **rapport** de deux grandeurs extensives est intensif.

- **Densité moléculaire**

Définition : La **densité moléculaire (ou particulaire)** est le nombre de molécules par unité de volume : c'est une grandeur **intensive**. Pour une répartition uniforme de la matière, elle est définie par :

$$n^* = \frac{N}{V} \quad (\text{m}^{-3})$$

- **Exercice d'application 2**

Dans la problématique, la casserole en cuivre est cylindrique de rayon $R_c = 8,0 \text{ cm}$ et de hauteur $h_c = 10 \text{ cm}$. Sa masse à vide est $m_c = 1,3 \text{ kg}$. La masse volumique du cuivre est $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et sa masse molaire est $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On suppose que le volume d'eau liquide est $V_e = 1,0 \text{ L}$.

1. Déterminer le nombre de molécules puis la densité moléculaire de la casserole et de l'eau liquide contenue dans la casserole
2. Même question pour l'air contenu dans la casserole dans les conditions usuelles de température et de pression (25°C , 1 bar).

Réponse➤ Grandeurs molaires et massiques

Définition : À toute grandeur extensive G , on peut associer deux grandeurs intensives :

- la **grandeur molaire** G_m telle que : $G = nG_m \Leftrightarrow G_m = \frac{G}{n}$ où n est la quantité de matière du système ;
- la **grandeur massique** g telle que : $G = mg \Leftrightarrow g = \frac{G}{m}$ où m la masse du système.

Grandeur extensive	Grandeur molaire (intensive)	Grandeur massique (intensive)
Volume V		
Masse m		
Quantité de matière n		

FIGURE 8 : Grandeurs molaires et massiques

➤ Propriété :

2 Équilibre thermodynamique

2.1 Définition

- De façon générale, un système thermodynamique **échange de la matière et de l'énergie** avec son environnement, et ses propriétés dépendent du **temps**.

- **Définition** : L'état thermodynamique du système est un **état stationnaire** si les paramètres macroscopiques qui définissent cet état n'évoluent pas au cours du temps.

- **Définition** : Un système est en état **d'équilibre thermodynamique** lorsque son état est **stationnaire** et qu'il n'y a **aucun échange d'énergie ni de matière** avec le milieu extérieur.

2.2 Conditions d'équilibre

- **Propriété** : L'équilibre thermodynamique est réalisé lorsque les trois équilibres suivants sont réalisés :

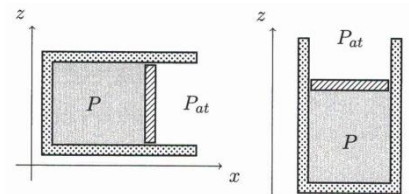
- équilibre mécanique
- équilibre thermique
- équilibre de diffusion

- Équilibre mécanique

La réalisation de cette condition suppose l'absence de tout mouvement macroscopique de matière dans le système et impose que la **somme des forces appliquées** sur toutes les parties mobiles soient **nulles**.

Exercice d'application 3

On modélise la pompe à vélo bouchée à l'extrémité du flexible (cf. problématique) par une enceinte cylindrique de section S contenant un gaz parfait de pression P , fermée par un piston de masse m pouvant coulisser sans frottement. On note P_{at} la pression atmosphérique.



Déterminer l'expression de la pression P du gaz lors de l'équilibre mécanique dans les cas où l'enceinte est horizontale puis verticale.

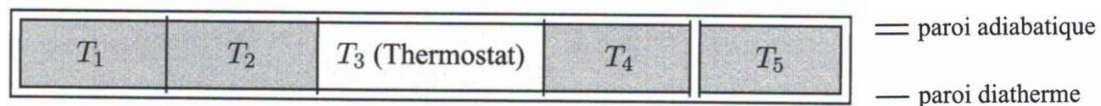
Réponse

Propriété :➤ Équilibre thermique

Propriété : L'équilibre thermique du système est réalisé lorsque la température est **uniforme** dans tout le système. Dans le cas de parois **diathermes**, il faut que la température du système et la température du milieu extérieur soient **égales**.

Exercice d'application 4

Cinq solides, initialement de températures T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 toutes différentes, sont mis en contact de la façon suivante. Sachant que le thermostat garde (et impose !) une température constante, quelles sont les températures des cinq solides à l'équilibre thermique ?

Réponse➤ Équilibre de diffusion

Propriété : L'équilibre de diffusion du système est réalisé lorsque la **quantité de matière** est uniforme dans tout le système constitué d'un corps pur **diphasé** (coexistence de deux phases) : il impose une **condition sur la pression et la température** dans le système.

Exemple : verre d'eau liquide dans une pièce contenant de l'air avec peu de vapeur d'eau : vaporisation de l'eau liquide pour uniformiser l'eau.

2.3 Équation d'état

- **Définition** : La relation de dépendance entre les différentes variables d'état d'un système en **équilibre thermodynamique** est appelée **équation d'état**. Dans le cas d'un système monophasé, la relation entre les quatre variables d'état s'écrit :

$$f(V, T, P, n) = 0$$

- Remarque

Toute équation d'état peut s'exprimer uniquement en fonction de grandeurs intensives.

2.4 Cas du gaz parfait

- Modèle du gaz parfait (GP)

Définition : Le gaz parfait (GP) est un **modèle** ayant les deux caractéristiques suivantes :

- Les molécules sont supposées **ponctuelles** (de dimensions négligeables devant les distances intermoléculaires).
- Il n'y a **pas d'interaction** à distance entre les molécules.

Remarque

Un **gaz très dilué** est un gaz parfait : il représente un **état limite idéal** vers lequel tend un gaz réel dont la densité moléculaire tend vers 0.

Aucune force ne s'exerce sur les particules en dehors des chocs molécule-paroi.

- Équation d'état à l'échelle macroscopique pour un GP

Définition : La **constante des gaz parfaits** est :

$$R = N_A \cdot k_B = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

avec $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann

Attention aux unités !

- Remarque

Cette équation d'état démontrée à partir d'une approche microscopique et statistique a d'abord été **déterminée expérimentalement à l'échelle macroscopique !**

- Homogénéité

Le terme PV s'exprime en Joule : il est homogène à une **énergie**.

- Utilisation de l'équation d'état

Cette équation d'état est une fonction de quatre variables. En principe, on fixe deux variables, on fait varier la troisième variable et on étudie l'influence de cette variation sur la quatrième variable.

👁 **Animation 1 : Physique et simulation numérique / Thermodynamique / Cinétique des gaz / Simulation d'un gaz parfait (2)**

<http://subaru.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/cinegaz.html>

➤ Exercice d'application 5

1. Déterminer le volume molaire V_m , le volume massique v et la masse volumique ρ de l'air assimilé à un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression (CNTP : 0°C et 1,013 bar). L'air est constitué de 80% de N_2 et de 20% de O_2 .
2. Déterminer le volume massique $v_{eau,GP}$ de la vapeur d'eau, assimilée à un gaz parfait, sous pression atmosphérique.

Réponse

➤ Exercice d'application 2 (suite)

2.5 Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

➤ Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

Les phases condensées se distinguent des gaz par le fait que la masse volumique est beaucoup plus importante.

Définition : Une phase condensée est dite :

- **indilatable** si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de température
- **incompressible** si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de pression

➤ Équation d'état

Le volume de la phase condensée est quasiment constant ; son volume molaire également.

L'équation d'état d'une phase condensée est :

➤ Exercice d'application 6

Déterminer le volume massique v et le volume molaire V_m de l'eau à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Réponse

3 Énergie interne et capacité thermique à volume constant

3.1 Énergie interne

➤ Nécessité d'une grandeur énergétique

L'équation d'état, à elle seule, ne suffit pas à décrire l'évolution d'un système fermé ($n = \text{cste}$) lors de la modification de l'une des variables : V , T ou P .

L'évolution d'un système thermodynamique s'accompagne d'un **transfert énergétique** avec le milieu extérieur : travail mécanique et chaleur (énergie thermique). **L'énergie** ainsi **transférée** ne disparaît pas mais se retrouve dans le système sous la forme **d'énergie interne**, notée U .

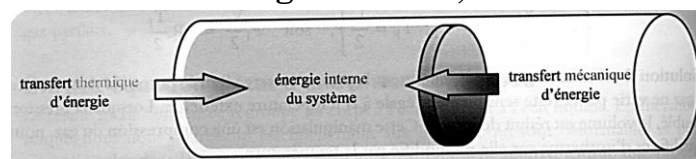


FIGURE 9 : Réduction du volume occupé par un gaz parfait

➤ **Définition :** L'énergie interne U d'un système thermodynamique est l'énergie totale de ce système lorsqu'il est au **repos**.

➤ Que représente l'énergie interne ?

Le système étant au repos, il n'y a pas d'énergie (ni cinétique, ni potentielle) d'origine macroscopique (pesanteur négligée).

L'énergie interne U correspond à la contribution de deux énergies d'origine microscopique :

$$U = E_C^{\text{micro}} + E_{P,\text{int}}^{\text{micro}}$$

- E_C^{micro} : **l'énergie cinétique** des particules **microscopiques** mesurées dans le référentiel barycentrique du système. Elle est due à l'agitation moléculaire et augmente avec la température T .
- $E_{P,int}^{micro}$: **l'énergie potentielle interne (d'interaction)** du système associée à toutes les forces intérieures entre les particules microscopiques. Elle est due à l'interaction (d'origine électromagnétique) entre les particules et varie avec le volume V . Elle augmente en valeur absolue lorsque V diminue.

➤ **Propriété** : À l'équilibre thermodynamique, **l'énergie interne U** , qui est une grandeur **extensive**, dépend de **deux variables d'état** : $U(T, V)$. C'est une **fonction d'état**.

➤ **Extensivité**

L'énergie interne est extensive donc **additive**.

Propriété : L'énergie interne totale de deux systèmes disjoints est la **somme** des énergies internes de chaque système :

$$U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$$

3.2 Cas du gaz parfait

3.2.1 Énergie interne du gaz parfait

➤ **Expression de l'énergie interne**

D'après le modèle du gaz parfait, les molécules du gaz sont sans interaction,

d'où $E_{P,int}^{micro} = 0$: $U_{GP} = E_C^{micro}$

➤ **Cas du gaz parfait monoatomique (GPM)**

Propriété : À l'équilibre thermodynamique, **l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique** est :

➤ **Grandeurs intensives associées**

• **Énergie interne molaire** :

• **Énergie interne massique** :

➤ **Cas du gaz parfait polyatomique (GPP)**

Propriété : À l'équilibre thermodynamique, **l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait polyatomique** dépend de la température. Aux températures usuelles, elle s'écrit :

- **1^{ère} loi de Joule** : L'énergie interne d'un gaz parfait (monoatomique ou polyatomique) **ne dépend que de la température T** :

$$U = U(T) \text{ ou } U_m = U_m(T)$$

3.2.2 Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

- **Définition** : La **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé est la grandeur extensive C_V telle que :

- Grandeurs intensives associées

- Capacité thermique molaire :

- Capacité thermique massique :

- Cas du gaz parfait monoatomique

Propriété : La **capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique** est indépendante de la température T :

- Cas du gaz parfait polyatomique

Comme l'énergie interne, l'expression de la capacité thermique à volume constant dépend de la température.

$$C_{V,GPP}(T) = f(T)$$

- Variation d'énergie interne

Pour un GPM :

Pour un GPP : même relation pour T_A et T_B telles que $C_V(T_A) = C_V(T_B) = cste$

- Exercice d'application 7

a. Déterminer les capacités thermiques molaire et massique à volume constant de l'hélium.

b. Même question pour l'air dans les conditions usuelles de température.

Réponse

3.3 Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

➤ Énergie interne

Une phase condensée a un volume constant.

Propriété : L'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible **ne dépend que de la température T :**

$$U = U(T) \text{ ou } U_m = U_m(T)$$

➤ Capacité thermique à volume constant

En toute rigueur, la capacité thermique molaire à volume constant dépend de la température : au-delà d'une température seuil, elle reste constante.

Propriété : Pour une phase condensée : $C_V \simeq cste$

➤ Variation d'énergie interne

➤ Exemples

Cas de l'eau liquide :

$$c_{V,\text{eau liq}} = 4,18.10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} \text{ soit } C_{Vm,\text{eau liq}} = c_{V,\text{eau liq}} M_{\text{eau}} = 75,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Cas de l'eau solide : $C_{Vm,\text{eau sol}} = 37 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Cas du cuivre solide (T usuelle) : $C_{Vm,\text{cuivre}} \simeq 25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$