



LICENCE DE MECANIQUE 2^{ÈME} ANNEE

MODULE 2A002

BASES DE LA THERMODYNAMIQUE

Catherine Weisman - Sophie Mergui

PLAN DU COURS

- Chapitre 1 : Généralités sur la thermodynamique
Chapitre 2 : Travail et chaleur
Chapitre 3 : Premier et second principe appliqués aux systèmes fermés.

Références bibliographiques

- *J.P. Perez*, Thermodynamique, Fondements et applications, éd DUNOD, 2001. (contient des exercices résolus)
- *J.N. Foussard & E. Julien*, Thermodynamique, bases et applications. éd DUNOD, 2005. (contient des exercices résolus)
- Hubert Lumbroso, Thermodynamique, problèmes résolus, 3^{ème} édition, Mc Graw-Hill, 1984.

Chap. 1 : GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

I. Introduction

Etymologie grecque : Thermodynamique = Thermos (le Feu) + dunamicos (la Puissance)

Ainsi la thermodynamique est la science qui traite des relations entre les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques. Les notions de chaleur et de travail sont donc sous-jacentes.

Cette science est née à la fin du XVIII^e suite à l'invention (ou plus exactement l'amélioration) de la machine à vapeur par James Watt vers 1770, qui va permettre son utilisation à grande échelle dans l'Europe industrielle en plein essor. Un mémoire fondateur écrit par Sadi Carnot au début du XIX^e, intitulé « Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance » (paru en 1824), constitue le point de départ des études théoriques de la science « thermodynamique ».

La machine à vapeur (ou machine à feu) est en fait apparue dans le paysage industriel britannique sous sa forme élémentaire dès 1712, sous la désignation de machine de Newcomen (ou machine atmosphérique), du nom de son concepteur, Thomas Newcomen. La recherche d'un meilleur rendement et d'une puissance plus élevée des machines a donné naissance à un foisonnement de travaux théoriques au cours du XIX^e siècle portant sur l'étude des relations qui peuvent exister entre les phénomènes calorifiques et mécaniques. Ces études ont permis de formaliser l'approche jusque là plutôt empirique de la thermodynamique, pour aboutir à l'énoncé de ses deux principes dont la description va constituer une grande partie de ce cours.

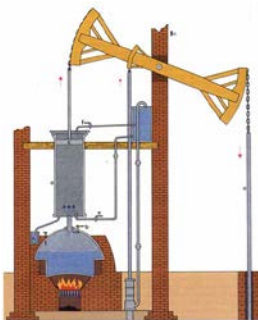
Un peu d'histoire sur l'avènement de l'utilisation de la puissance motrice du feu dans l'industrie :

1660 : Von Guericke met la pression atmosphérique « au travail » (une charge est reliée à un piston bouchant un cylindre vertical. Pendant que le vide est fait dans le cylindre, le piston est maintenu par une cale. Quand la cale est ôtée le piston descend et la charge monte).

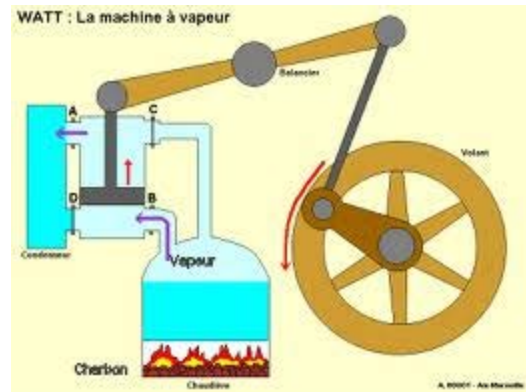
1673 : Huygens et Papin font intervenir un nouvel ingrédient : le feu \Rightarrow machine à poudre (une charge de poudre explose dans un cylindre muni d'un piston auquel est reliée une charge. Expulsion de l'air. Refroidissement. Dépression. La charge monte.)

1697 : Papin met en scène la vapeur d'eau.

1712 : machines de Newcomen (fonctionnent de manière industrielle en Angleterre : on en comptera plus de 70 en 1770) \Rightarrow premières machines à vapeur ou machines atmosphériques (http://fr.wikipedia.org/wiki/Thomas_Newcomen ; <http://gery.flament.free.fr/Fr/3D/Newcomen.htm#>)



1765 : Watt améliore le rendement de la machine de Newcomen \Rightarrow développement très rapide des machines à vapeur dans l'industrie (mines, filatures...)



- http://visite.artsetmetiers.free.fr/machine_vapeur.html
- site du musée des Arts et Métiers <http://www.arts-et-metiers.net/>

Plus que toute autre invention, la machine à vapeur symbolisa la révolution industrielle du XVIII^e siècle. Elle est le prélude d'une révolution énergétique qui transforma le monde. Pour la première fois, l'homme pouvait produire de l'énergie motrice indépendamment des conditions naturelles (moulins à eau, à vent et à marée). L'invention de la machine à vapeur apporta d'énormes transformations au niveau des moyens de transport (train et bateau à vapeur).

De nos jours, le domaine de la thermodynamique est devenu très vaste, car des phénomènes calorifiques interviennent dans tous les domaines de la physique (effet Joule, effet Peltier, effet Thomson dans les phénomènes électriques, rayonnement thermique, thermochimie, thermo-acoustique, changements d'état...). La thermodynamique actuelle peut être vue comme la science des transformations de la matière et de l'énergie.

Il existe 2 approches de cette science :

- Thermodynamique microscopique qui prend en compte chaque particule élémentaire composant la matière contenue dans le système étudié. Elle se réfère aux lois de la physique statistique initialement édifiée par Maxwell et Boltzmann au milieu du XIX^e, et qui s'est beaucoup développée ces dernières décennies (thermocinétique des gaz...).
- Thermodynamique macroscopique : qui fait abstraction de la réalité moléculaire de la matière et consiste à caractériser le comportement d'ensemble d'un grand nombre de particules formant le système à l'aide de grandeurs aisément mesurables. Elle se situe donc dans le cadre de la physique des milieux continus où les propriétés globales sont des quantités moyennes obtenues sur un grand nombre de particules.
Cette approche est basée sur 2 principes fondamentaux (lois admises sans avoir été démontrées par la théorie mais jamais invalidées par l'expérience) dont on en déduit les différentes lois de la thermodynamique.

La thermodynamique macroscopique s'attache à décrire les échanges de matière et d'énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé **système thermodynamique** et son environnement appelé **milieu extérieur**. On cherchera à décrire l'évolution du système d'un **état d'équilibre** initial vers un état d'équilibre final à l'aide de grandeurs macroscopiques mesurables appelées **variables d'état**. Toutes ces notions sont précisées dans les paragraphes qui suivent.

II. Systèmes thermodynamiques – Variables d'Etat – Etat d'équilibre

1) Système thermodynamique

Système = portion de l'espace contenant la matière étudiée, délimitée par une frontière (réelle ou fictive).

Dans le cadre de la thermodynamique macroscopique, un système est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules) \Rightarrow physique des milieux continus. Le système sera ainsi caractérisé par des valeurs moyennes (au sens statistique) de grandeurs physiquement mesurables.

La première étape clé lors de l'étude d'un problème de thermodynamique sera de définir avec précision la nature du système et les frontières qui le séparent du milieu extérieur, de façon à distinguer sans ambiguïté ce qui fait partie du système et ce qui constitue l'extérieur. Le système et le milieu extérieur peuvent être de même nature mais l'observateur les différencie par le rôle qu'il leur fait jouer.

nature d'un système thermodynamique :

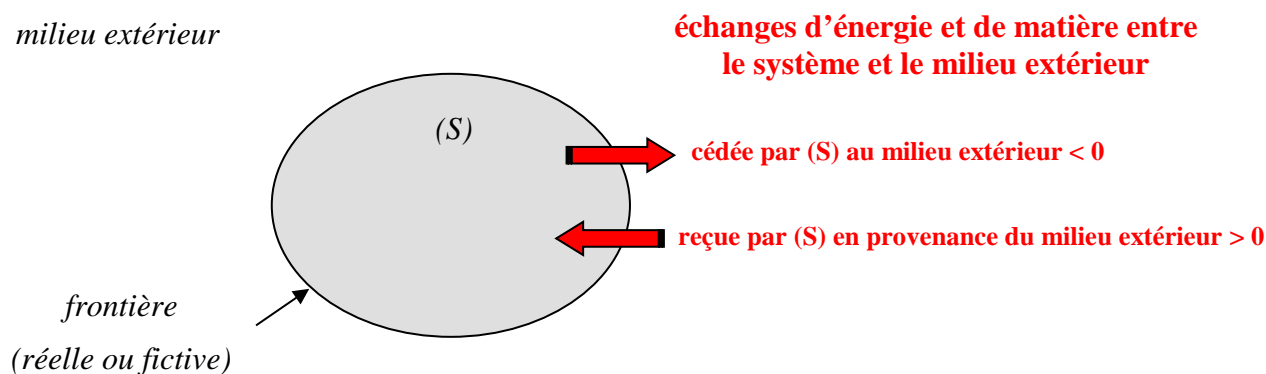
- gaz, liquide, solide
- 1 phase, plusieurs phases
- 1 composant, multi-composants

L'interaction entre le système et l'extérieur se traduit par des échanges de matière, et des échanges d'énergie sous forme de travail et de chaleur.

Par convention :

- **l'énergie reçue** par le système en provenance de l'extérieur est **comptée positivement**
- **l'énergie cédée** par le système à l'extérieur est **comptée négativement**

milieu extérieur



❖ Types de systèmes

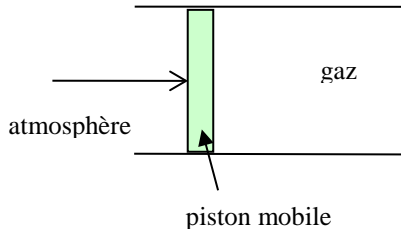
	système isolé	système ouvert	système fermé
échange de matière entre (S) et l'extérieur	non	oui	non
échange d'énergie entre (S) et l'extérieur (travail et/ou chaleur)	non	oui	oui

	frontière adiabatique	frontière diatherme
échanges de chaleur entre (S) et l'extérieur	non	oui

Système simple = système homogène composé d'un solide homogène ou d'un fluide pur (liquide ou gaz) ou d'un mélange liquide ou gazeux de constituants qui ne réagissent pas entre eux. On néglige les effets des champs extérieurs (inertie, pesanteur, électrique, magnétique), les effets de surface. Un système simple ne pourra donc échanger de l'énergie avec l'extérieur que sous forme de chaleur et de travail mécanique. Il peut être ouvert ou fermé.

CHOIX DU SYSTEME :

Ex. 1 : considérons un cylindre contenant un gaz dont on peut faire varier le volume grâce au déplacement d'un piston.



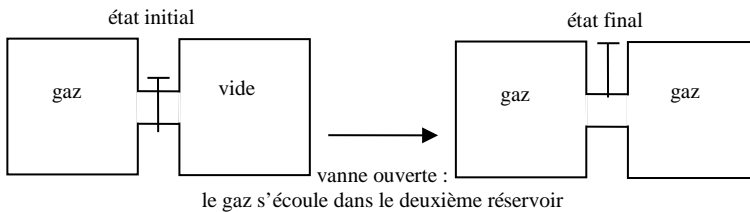
choix du système : le gaz

⇒ frontières = parois du cylindre + face intérieure du piston

⇒ milieu extérieur = piston + face extérieure du piston + atmosphère

Au cours de l'évolution, le système échange du travail avec l'extérieur (déplacement du piston) et échange de la chaleur si les parois sont diathermes.

Ex. 2 : considérons deux réservoirs dont les parois sont rigides et qui peuvent communiquer après ouverture d'une vanne. Initialement, l'un contient un gaz, l'autre est vide.



choix du système : l'ensemble des 2 réservoirs

⇒ frontières = parois des réservoirs

⇒ milieu extérieur = atmosphère

Au cours de l'évolution, le système n'échange pas de travail avec l'extérieur (parois rigides) et échange de la chaleur si les parois sont diathermes. Si les parois sont adiabatiques, le système est isolé.

Autre choix : le réservoir 1 uniquement

⇒ frontières = parois du réservoir 1 + limite fictive (lors de l'ouverture de la vanne) de séparation des 2 réservoirs

⇒ milieu extérieur = réservoir 2 + atmosphère

Au cours de l'évolution, le système échange de la matière avec l'extérieur (système ouvert).

2) Variables d'état – Etat d'équilibre

Au niveau macroscopique, on caractérisera l'état d'un système thermodynamique à partir de grandeurs moyennes caractéristiques aisément mesurables appelées **variables d'état** (ex : pression, température, volume, composition chimique...). Ces variables ne sont pas toutes indépendantes.

Ex : l'état d'un fluide homogène formé d'un seul constituant peut être caractérisé, pour une masse m (ou un nombre de moles N) donnée de fluide, par sa pression p , sa température T et son volume V . L'expérience nous apprend que ces 3 variables ne sont pas toutes indépendantes. Chacun sait que dans le cas où le volume du système reste constant (par exemple lorsque les frontières du système sont rigides), une augmentation de la température entraînera une augmentation de la pression. La pression peut être ainsi considérée comme une fonction des deux variables V et T : $p(V, T)$. Ou encore, à la pression atmosphérique pour un système fermé, le fait de chauffer un fluide va avoir pour conséquence une augmentation (en général) du volume du système. Ainsi, lorsque la pression et la température sont fixées, le volume prend une valeur bien déterminée. Le volume peut être ainsi considéré comme une fonction des deux variables p et T : $V(p, T)$.

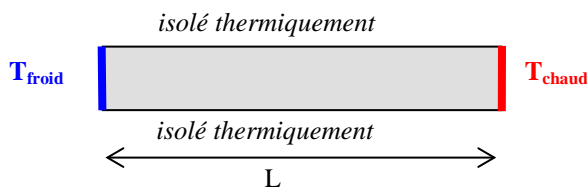
Un nombre minimum de grandeurs physiques mesurables sera ainsi nécessaire à la description de l'état d'un système. Ces grandeurs seront appelées des **variables d'état indépendantes**. Le choix des variables indépendantes n'est pas unique, il dépendra de la nature du système et du problème étudié.

On distingue 2 types de variables d'état :

- Les **variables d'état extensives** qui dépendent de la quantité de matière formant le système ($V, m \dots$)
- Les **variables d'état intensives** qui ne dépendent pas de la quantité de matière formant le système (ex : p, T pour un fluide)

Au cours de l'évolution d'un système d'un état à un autre, due à des échanges de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur, les variables d'état qui caractérisent le système évoluent dans le temps. L'état du système est alors instationnaire. Lorsque ces grandeurs deviennent (ou restent) constantes au cours du temps, on parle d'état stationnaire.

Ex : chauffage d'un barreau à ses extrémités. Les autres faces sont adiabatiques.



- état initial : barreau à T_0 ; $T(x, t = 0) = T_0 \quad \forall x$
- on chauffe à une extrémité et on refroidit à l'autre extrémité $\Rightarrow T(x, t)$ au cours de l'évolution
- état final : $T(x, t_f) = T(x)$ t.q. $\begin{cases} T(0) = T_{\text{froid}} \\ T(L) = T_{\text{chaud}} \end{cases}$

Au niveau macroscopique, on ne peut définir des variables d'état caractéristiques du système que si celles-ci sont supposées uniformes dans tout le système. Si ces variables d'état varient d'un point à un autre du système, on ne pourra pas définir une valeur macroscopique représentant correctement l'état de l'ensemble du système considéré. L'existence de gradients à l'intérieur du système traduit l'existence d'échanges d'énergie au sein du système et on ne peut dans ce cas parler d'équilibre.

Un système thermodynamique est à l'**équilibre** lorsqu'il ne se produit aucune modification à l'intérieur du système au cours du temps, c.a.d. lorsque les variables d'état sont **uniformes** dans tout le système et **n'évoluent pas au cours du temps**. On pourra alors définir des grandeurs moyennes mesurables caractéristiques de l'état du système étudié.

équilibre thermodynamique \Leftrightarrow équilibre mécanique + équilibre thermique + équilibre chimique

- équilibre thermique \Leftrightarrow température uniforme dans tout le système (pas de gradient de température donc pas de flux de chaleur donc pas d'échange de chaleur)
- équilibre mécanique \Leftrightarrow *pression uniforme dans tout le système (fluides) ¹.
*résultante des forces appliquées au système est nulle (solides)
- équilibre chimique \Leftrightarrow composition uniforme dans tout le système

Ex : piston : lorsqu'on enfonce le piston pour comprimer le gaz, la densité de molécules augmente au voisinage du piston ce qui engendre des variations spatiales de la pression au sein du gaz. L'équilibre mécanique n'est alors pas réalisé. Si on veut conserver l'équilibre du gaz il faut laisser le temps aux molécules de se répartir uniformément dans tout le système.

Ex : le système constitué du barreau chauffé/refroidi à ses extrémités n'est pas à l'équilibre thermique car la température au sein du barreau n'est pas uniforme. L'équilibre thermique n'est pas réalisé. Si on isole le barreau (en stoppant le chauffage et le refroidissement), le système va évoluer pour atteindre une température uniforme.

La thermodynamique macroscopique ne donne accès qu'aux états d'équilibre du système mais n'est pas adaptée à l'étude de systèmes hors équilibre. Cependant, dans certains cas, une façon

¹ Si le système est partitionné, des pressions différentes peuvent régner dans les différentes parties sans que le système cesse d'être à l'équilibre (ex : réservoirs séparés par des parois rigides).

de résoudre le problème est de définir des sous-systèmes de taille infinitésimale pour lesquels l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est localement réalisé.

III. Les variables intensives pression et température

1) Pression

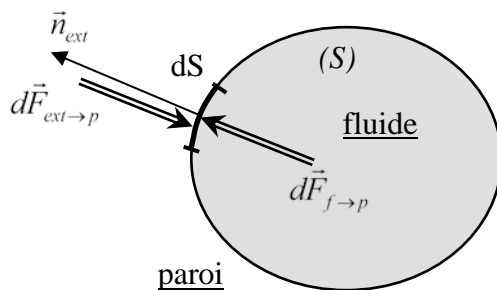
La pression est une variable d'état intensive qui caractérise l'état mécanique d'un système.

Interprétation microscopique de la pression exercée par un gaz sur une paroi : la pression résulte des chocs des particules sur la paroi. La pression augmente avec le nombre de chocs contre la paroi (donc avec le nombre de particules) et avec l'agitation des particules (donc avec la température (voir & suivant)).

La pression est une force par unité de surface, qui s'exerce dans la direction normale à la paroi (ici considérée libre de se déplacer, donc mobile).

milieu extérieur

$p_{\text{ext}}, T_{\text{ext}}$



Unités

- Unité S.I. : Pascal Pa (N/m^2)
- Dans la vie courante, on utilise souvent d'autres unités :
atmosphère : $1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
mmHg : $760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$

➤ Force élémentaire de pression exercée par le fluide sur l'élément de paroi de surface dS :

$$d\vec{F}_{f \rightarrow p} = p_{\text{fluide}} \vec{n}_{\text{ext}} dS$$

➤ Force élémentaire de pression exercée par le milieu extérieur sur l'élément de paroi de surface dS :

$$d\vec{F}_{\text{ext} \rightarrow p} = -p_{\text{ext}} \vec{n}_{\text{ext}} dS$$

A l'équilibre (de la paroi):

$$d\vec{F}_{\text{fluide} \rightarrow p} + d\vec{F}_{\text{ext} \rightarrow p} = \vec{0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{p_{\text{fluide}} = p_{\text{ext}}}$$

2) Température d'un fluide

La température est une variable d'état intensive qui caractérise l'état thermique d'un système.

Du point de vue microscopique, il existe un lien direct entre agitation moléculaire et température (théorie cinétique des gaz) \Rightarrow on parle d'agitation thermique. Plus l'agitation moléculaire microscopique est importante, plus la température est élevée. La température correspond à une mesure indirecte de l'énergie cinétique des particules.

La notion de température a son origine dans nos **sensations physiologiques** : au toucher, un corps nous paraîtra chaud, tiède ou froid.

Lorsque l'on met en contact un corps chaud et un corps froid, on constate par le toucher que le corps chaud se refroidit et que le corps froid se réchauffe. Des mesures physiques montrent que le corps chaud se contracte au cours de l'évolution et que le corps froid se dilate. Ces variations de volume s'estompent aux temps longs et on parle alors d'équilibre thermique : les deux corps sont à

la même température (même sensation ressentie). On peut également vérifier par l'observation des variations de volume que deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.

Ces constatations faites dans des cas particuliers sont généralisées et on énonce le principe de l'équilibre thermique ou **principe 0 de la thermodynamique** : deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux, et deux corps en équilibre thermique sont à la même température.

Afin de transcrire la sensation de « chaud » ou « froid » par des valeurs de la variable température, il est nécessaire de définir une échelle de température. On peut vérifier qu'au cours d'un changement d'état d'un corps pur, la température reste constante. On peut ainsi repérer, grâce aux changements d'état, des températures appelées points fixes. Dans l'échelle Celsius couramment utilisée dans la vie courante, on adopte conventionnellement les repères suivants :

0°C correspond à la température de fusion de la glace pure à la pression atmosphérique.

100°C correspond à la température de la vapeur d'eau à la pression atmosphérique.

L'échelle absolue en Kelvin (K) est actuellement l'unité utilisée dans le système international. La température en kelvin est appelée température absolue ou température thermodynamique. On passe de l'échelle Celsius à l'échelle Kelvin en effectuant un changement d'origine :

$$T (K) = \theta (^\circ C) + 273.15$$

0 K correspond au zéro absolu, température à laquelle aucun mouvement microscopique n'est possible.

La température absolue a été introduite suite à la constatation expérimentale suivante : lorsque la pression tend vers zéro pour une température donnée, le produit pV tend vers une valeur commune à tous les gaz, cette valeur étant proportionnelle à la température à laquelle on se place. Ainsi, à T_1 donné on a $pV = a_1 = \alpha T_1$ et à T_2 donné on a

$pV = a_2 = \alpha T_2$ d'où $\frac{a_1}{a_2} = \frac{T_1}{T_2}$. Pour obtenir une échelle absolue de température, on doit fixer arbitrairement une valeur

de référence, que l'on choisit comme étant le point triple de l'eau (0.01 °C, 0.006 atm). Si T_0 et T_1 sont les valeurs des températures dans l'échelle Kelvin, correspondant à 0°C et 100°C dans l'échelle Celsius, une étude expérimentale a

montré que $\frac{T_1}{T_0} = \frac{a_1}{a_0} = 1.366$. Par ailleurs, on veut garder $T_1 - T_0 = 100$. La résolution du système composé de ces deux

relations aboutit à : $T_0 = 273.15 K$ et $T_1 = 373.15 K$. La température du point triple de l'eau dans l'échelle Celsius étant égale à 0.01°C, elle vaut donc 273.16 K dans l'échelle thermodynamique.

En pratique, on ne mesure pas directement une température mais on mesure une grandeur physique facilement mesurable qui varie avec la température (ex : le volume d'un fluide dans les thermomètres à mercure, à alcool, la pression d'un gaz dans les thermomètres à gaz, la résistance électrique d'un métal...). Un étalonnage est alors nécessaire pour relier la valeur de la grandeur physique mesurée à la valeur température correspondante.

IV. Coefficients thermoélastiques et équations d'état

On a déjà évoqué le fait que les variables d'état qui caractérisent un système thermodynamique ne sont pas toutes indépendantes. La relation qui relie les variables d'état entre elles, est appelée **équation d'état**.

Pour un système fluide simple fermé : 3 variables d'état caractérisent le système :

- La pression p du fluide (variable intensive en Pascal, Pa)
- La température T du fluide (variable intensive en Kelvin, K)

- Le volume V occupé par le fluide à p et T (variable extensive en m^3)

Rq : la masse m (kg) ou le nombre de moles N contenues dans le volume V sont constants car le système est fermé et ne sont donc pas variables d'états.

L'équation d'état se présente sous la forme d'une relation entre p , T et V :

$$\Rightarrow f(p, V, T) = 0$$

L'expérience montre que parmi les 3 variables d'état, 2 seulement sont indépendantes : on modifie 2 variables et on regarde comment la 3^{ème} réagit. On pourra ainsi choisir de travailler :

- en variables (T, p) en cherchant une relation entre V et (T, p)
- en variables (V, p) en cherchant une relation entre T et (V, p)
- en variables (V, T) en cherchant une relation entre p et (V, T)

A l'équation d'état $f(p, V, T) = 0$ correspondent ainsi 3 fonctions d'état² (fonctions des variables d'état) et leurs différentielles (totales exactes) :

$$\bullet \quad V(T, p) \quad \Rightarrow \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\bullet \quad T(V, p) \quad \Rightarrow \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp$$

$$\bullet \quad p(V, T) \quad \Rightarrow \quad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

On voit donc apparaître 6 coefficients différentiels, qui ne sont pas indépendants entre eux, et à partir desquels on peut définir 3 coefficients thermoélastiques.

1) Coefficients thermoélastiques

Les coefficients thermoélastiques permettent de caractériser le comportement des matériaux simples soumis aux contraintes thermodynamiques. Par exemple, pour un système thermodynamique caractérisé par 3 variables d'état dont 2 indépendantes (par exemple dans le cas de systèmes simples fermés), ils quantifient l'influence *relative* d'une variable d'état sur une autre, la troisième étant maintenue constante. Ils dépendent donc du matériau considéré et sont généralement déterminés par l'expérience et disponibles dans des tables thermodynamiques pour les corps purs.

Si on considère un fluide simple, on définit 3 coefficients thermoélastiques :

- Coefficient de dilatation volumique isobare : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ en K^{-1}
- Coefficient de variation de pression isochore : $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ en K^{-1}

²Une fonction d'état, Z , est telle que sa variation entre deux états est indépendante du chemin suivi c.a.d. $\int_A^B dZ = Z(B) - Z(A)$. La variation élémentaire dZ est une différentielle totale exacte (vérifie les conditions de Shwartz).

- Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ en Pa^{-1}

Ces 3 coefficients ne sont pas indépendants. En effet, on verra en TD que l'on a la relation :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$$

$$\Leftrightarrow -\chi V \times \beta p \times (\alpha V)^{-1} = -1$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\alpha = \beta \chi p}$$

Les coefficients thermoélastiques sont déterminés expérimentalement. Il suffit d'en connaître 2 pour en déduire le troisième. La connaissance de ces coefficients permet d'établir l'équation d'état d'un fluide $f(p, V, T) = 0$.

2) Equation d'état du gaz parfait

a) Définition du gaz parfait :

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz à basse pression (limite du gaz réel lorsque sa pression tend vers zéro). Ce modèle a été établi dès le milieu du XVII^e siècle à partir de constatations expérimentales selon lesquelles tous les gaz ont le même comportement sous réserve de travailler à basse pression.

Par définition, un gaz parfait est un gaz qui vérifie de façon rigoureuse les 3 lois expérimentales suivantes :

loi de Boyle (1662) et Mariotte (1676)

loi de Gay-Lussac (1800)

loi d'Avogadro (1811) et Ampère (1816)

➤ loi de Boyle et Mariotte : à température donnée, la pression d'une masse m de gaz donnée (ou d'un nombre de moles N donné) est inversement proportionnelle à son volume (\Rightarrow lié à χ).

$$\Leftrightarrow p \propto \frac{1}{V} \quad \Leftrightarrow p = \frac{C_1(T)}{V} \quad \Leftrightarrow pV = C_1(T) \quad \Leftrightarrow V = \frac{C_1(T)}{p}$$

d'où
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{C_1(T)}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$\Rightarrow \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p} \quad (\text{à } p \text{ donnée (basse)} \chi \text{ a la même valeur pour tous les gaz})$$

➤ loi de Gay-Lussac : à pression donnée, le volume d'une masse m de gaz donnée (ou d'un nombre de moles N donné) est proportionnel à la température (\Rightarrow lié à α).

$$\Leftrightarrow V \propto T \quad \Leftrightarrow V = C_2(p)T$$

d'où
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_2(p) = \frac{V}{T}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad (\text{à } T \text{ donnée } \alpha \text{ a la même valeur pour tous les gaz})$$

$$\text{Rq : } \beta = \frac{1}{p} \frac{\alpha}{\chi} = \frac{1}{T} = \alpha$$

➤ loi d'Avogadro et Ampère : la relation entre p , V et T est indépendante de la nature du gaz. Ou encore : des volumes égaux de gaz de nature différente pris sous les mêmes conditions de pression et de température renferment le même nombre de moles (\Leftrightarrow tous les gaz ont le même volume molaire).

$$\Leftrightarrow \frac{V}{N} = f^\theta(p, T) \quad \Leftrightarrow \frac{pV}{N} = C_3(T) \text{ (cf loi de Boyle et Mariotte)}$$

$$\Leftrightarrow p\bar{V} = C_3(T) \text{ où } \bar{V} \text{ est le volume molaire.}$$

b) Etablissement de l'équation d'état du gaz parfait :

On a vu : $\chi = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$ (d'après la loi de Boyle et Mariotte)

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \text{ (d'après la loi de Gay-Lussac)}$$

Rq : le fait d'utiliser ces deux coefficients thermoélastiques indique que nous travaillons en utilisant les variables indépendantes (T, p). Nous allons donc chercher la fonction $V(p, T)$ qui caractérise le comportement (la variation) du volume de gaz soumis à des variations de pression et température. On utilise donc la forme différentielle dV :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = V \alpha dT - V \chi dp$$

$$\Leftrightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi dp$$

$$\Leftrightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \text{ pour un gaz parfait}$$

on intègre : $\ln V = \ln T - \ln p + C^{ste} \quad \Leftrightarrow \quad \ln V = \ln K \frac{T}{p}$

$$\Leftrightarrow V = K \frac{T}{p} \quad \text{ou} \quad \boxed{pV = K T}$$

Pour déterminer la constante K , on utilise la loi d'Avogadro et Ampère : $pV = N C_3(T)$

d'où $pV = N C_3(T) = K T \quad \Leftrightarrow \quad K \propto N$

$$\Leftrightarrow K = R N$$

d'où **l'équation d'état du gaz parfait** : $\boxed{pV = N R T}$

où R est la constante universelle des gaz parfaits, historiquement déterminée expérimentalement. Plus récemment, on a pu établir dans le cadre de la théorie cinétique des gaz (approche microscopique), que R est le produit du nombre d'Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (= nombre de particules contenu dans 1 mole de gaz) par la constante de Boltzmann, $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ (J/K)}$. Ainsi :

$$R = 8.3164 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \forall \text{ gaz parfait}$$

❖ Si on désire travailler en considérant la masse m de gaz contenue dans le système :

$$m = N M$$

où M est la masse molaire du gaz (kg.mol^{-1}).

L'équation d'état devient alors :

$$pV = m \frac{R}{M} T = m r T$$

où l'on a posé :

$$r = \frac{R}{M} \text{ qui dépend de la nature du gaz.}$$

ou encore :

$$p = \rho r T$$

où

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ est la masse volumique du gaz (en } \text{kg.m}^{-3}\text{)}$$

c) Validité du modèle du gaz parfait :

Le modèle du gaz parfait est valable lorsque la pression du gaz est faible. Cela sous-entend que le volume du gaz est « grand » ou qu'il y a « peu de molécules » de gaz dans le volume. Plus précisément, on dira qu'un gaz suit la loi des gaz parfaits si :

- la taille des molécules du gaz est négligeable devant les distances qui les séparent, ce qui revient à les assimiler à des points matériels (les molécules n'occupent aucun volume).
- les forces d'interaction à distance entre les molécules sont négligeables c.a.d. les distances entre les molécules sont grandes.

Il résulte qu'un gaz réel se comporte comme un gaz parfait s'il est suffisamment dilué. En pratique, le modèle du gaz parfait est suffisant pour décrire le comportement de beaucoup de gaz usuels à la pression atmosphérique.

d) Mélange de gaz parfaits (non traité en cours):

Dans un gaz parfait, chaque molécule est indépendante des autres. Cette propriété sera donc également vraie si on mélange des gaz parfaits. Chaque gaz se comportera comme s'il était seul. On définit alors une pression partielle pour chaque gaz du mélange.

Soit un mélange de n gaz parfaits occupant un volume V à la température T . La **pression partielle** p_i du gaz i est la pression qu'exercerait le gaz i sur les parois du récipient s'il était tout seul à occuper le volume V à la température T .

Le gaz i vérifie l'équation d'état du gaz parfait : $p_i V = N_i R T$ où N_i est le nombre de moles du gaz i dans le mélange.

$$\text{Pour le mélange : } pV = NRT = \left(\sum_i N_i \right) RT = \sum_i (N_i RT) = \sum_i (p_i V) = \left(\sum_i p_i \right) V$$

d'où

$$p = \sum_i p_i \quad \text{loi de Dalton}$$

Ainsi pour un mélange de gaz parfait, la pression totale du mélange est la somme des pressions partielles des gaz constituant le mélange.

On introduit la fraction molaire du gaz i :

$$x_i = \frac{N_i}{N}$$

$$p_i = N_i \frac{RT}{V} = N_i \frac{p}{N} \quad \text{d'où} \quad p_i = x_i p$$

❖ Si on désire travailler en considérant cette fois-ci la masse m de gaz contenue dans le système :

$$m = \sum_i m_i \quad \text{où } m_i \text{ est la masse du gaz } i \text{ dans le mélange}$$

La masse molaire M du mélange s'écrit en fonction de la masse molaire M_i de chaque constituant :

$$M = \frac{m}{N} = \sum_i \frac{m_i}{N} = \sum_i \frac{N_i M_i}{N} \quad \text{d'où} \quad M = \sum_i x_i M_i$$

3) Equations d'état de gaz réels

Tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits à basse pression. Lorsque la pression s'élève (ce qui est associé par exemple à une diminution de volume à T donnée ou à une augmentation de température à V fixé), on ne peut plus se permettre de négliger les interactions entre les molécules de gaz et le modèle du gaz parfait n'est plus valable. Par ailleurs, on doit également tenir compte du fait que les molécules qui composent le gaz possèdent un volume propre. De nombreux physiciens ont proposé des équations d'état décrivant un gaz réel. Dans la plupart des cas, l'équation proposée est une correction de l'équation du gaz parfait, de la forme :

$$(p + \pi)(V - Nb) = N R T$$

- la grandeur π (pression interne) a été introduite pour tenir compte des forces d'interaction électromagnétiques entre molécules. Elle caractérise la résultante des forces d'interaction par unité de surface.
- la grandeur b (covolume) a été introduite pour tenir compte du fait que les molécules occupent un certain volume fixé. Ainsi, la variable « volume » que l'on peut effectivement faire varier pour le système thermodynamique étudié doit être corrigée en enlevant la totalité du volume occupé par les particules, qui, lui, est fixe.

L'équation de Van der Waals est l'équation des gaz réels la plus répandue. Elle s'écrit :

$$\left(p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - Nb) = N R T$$

Pour 1 mole de gaz :

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = R T$$

Les grandeurs a et b dépendent de la nature du fluide considéré. L'équation de Van der Waals n'est en ce sens pas universelle.

4) Equation d'état d'un liquide

Pour un liquide, l'expérience montre que les coefficients thermoélastiques α_v et k_T varient très peu avec la température et la pression respectivement. On peut donc les supposer constants (si les variations de T et p restent modérées). Reprenons la forme différentielle de $V(T,p)$ vue au paragraphe III.2.b :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = V \alpha dT - V \chi dp$$

soit
$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi dp \quad \text{avec } \alpha \text{ et } \chi \text{ constants}$$

Par ailleurs, la variation de volume d'un liquide soumis à des variations de température et de pression modérées est faible. On peut donc écrire :

$$\frac{dV}{V} \approx \frac{dV}{V_0} \quad \text{où } V_0 \text{ est un volume de référence}$$

d'où
$$\boxed{V(T, p) = V_0 (1 + \alpha (T - T_0) - \chi (p - p_0))}$$

V_0 est le volume occupé par le liquide à la température T_0 et la pression p_0 .

5) Equation d'état d'un solide élastique

On considère une poutre cylindrique élancée de section S et de longueur L , constituée d'un matériau solide homogène (ex : acier, caoutchouc). Les variables d'état sont généralement la température T , la longueur L , et la tension F_t de la poutre. La loi d'état s'écrit $L=L(F_t, T)$.

On peut donc écrire la différentielle : $dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{F_t} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial F_t} \right)_T dF_t$.

On définit le coefficient de dilatation linéique α_l en K^{-1} , par $\alpha_l = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{F_t}$, et le module d'Young du matériau E en Pa , par $\frac{1}{ES} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial F_t} \right)_T$. Le module d'Young se mesure à partir d'essais en traction de la poutre à température constante. On obtient :

$$\frac{dL}{L} = \alpha_l dT + \frac{1}{ES} dF_t.$$