

T.I - NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE

1. Introduction

- Les corps macroscopiques sont formés de très grands nombres de constituants microscopiques (atomes, molécules...) dont il est en pratique impossible de décrire tous les paramètres.

Le but de la thermodynamique est de définir et d'étudier des grandeurs macroscopiques représentant les corps dans leur ensemble.

On utilise des grandeurs macroscopiques "classiques" (énergie cinétique, volume...), mais aussi des grandeurs nouvelles comme la température, l'énergie interne... qui représentent globalement certaines propriétés microscopiques (vibrations des molécules, moment dipolaire...).

◊ remarque : un certain nombre des grandeurs thermodynamiques ne sont connues qu'empiriquement, faute d'avoir accès au détail des phénomènes microscopiques qu'elles représentent.

2. Description des états d'un système

2.1. Variables d'état

- On appelle "variables d'état" les grandeurs physiques macroscopiques qui décrivent l'état du système étudié à l'instant considéré, indépendamment de son "histoire" (c'est-à-dire de la façon selon laquelle l'état a été atteint).

Ainsi, la température est une variable d'état alors que la chaleur ne l'est pas : on peut éléver la température d'un système en lui fournissant de la "chaleur", mais aussi en lui fournissant du travail (par frottement par exemple).

La température atteinte peut se mesurer sans connaître le procédé d'échauffement, mais la connaissance de la chaleur fournie nécessite des informations sur l'évolution du système (on peut échauffer sans chauffer).

◊ remarque : “état” du système est ici au sens thermodynamique général ; il ne s’agit pas uniquement de l’état physique (solide, liquide, gaz...).

- On dit qu’une variable est :

◊ “extensive” si elle est proportionnelle à la quantité de constituants du système (volume, masse, énergie interne...) ;
 ◊ “intensive” si elle n’en dépend pas (température, pression...).

 **exercice n° I.**

2.2. Équilibre

- On dit qu’un système est “en équilibre” si toutes ses variables d’état sont constantes en fonction du temps (on peut dire aussi système “statique”).
- Un système non isolé peut être soumis à des conditions constantes et pourtant ne pas être en équilibre : s’il y a par exemple des courants permanents, on dit alors que le système est “stationnaire”.
- L’existence d’un équilibre impose généralement des conditions sur les variables d’état (égalité de pression, de température...), mais ces conditions peuvent être atteintes plus ou moins vite : par exemple, la pression se rééquilibre quasi instantanément, la température se rééquilibre assez lentement.

2.3. Équation d’état

- Certaines variables d’état, non indépendantes, peuvent être reliées par une “équation d’état” qui caractérise ainsi l’état du système. Par exemple :

◊ l’équation des gaz parfaits : $p = \frac{nRT}{V}$;
 ◊ l’équation de tension d’un ressort : $F = k(T) [\ell - \ell_0(T)]$.

◊ remarque : toute équation d’état a un domaine de validité !

◊ remarque : il peut y avoir des variables dépendantes sans qu’il y ait forcément une équation d’état ; par exemple en présence d’effets d’hystérisis (aimantation résiduelle d’un barreau d’acier).

3. Pression

3.1. Définition macroscopique

- Du point de vue macroscopique, l'étude des forces de contact réparties sur une surface se fait en séparant les forces tangentes, appelées frottements, et les forces normales, appelées "forces pressantes".

La répartition des forces pressantes pouvant être quelconque, on doit considérer la force pressante infinitésimale $d\vec{F}$ appliquée sur un élément de surface infinitésimal $d\vec{S}$.

L'équilibre mécanique de l'élément de surface $d\vec{S}$ impose généralement qu'il y ait de part et d'autre des forces pressantes opposées.

◊ remarque : cela peut être faux pour les objets très petits, s'il intervient des forces de "tension superficielle" (forces "de capillarité"), par exemple pour les bulles de savon ; ces effets de surface dépendent de la nature des corps étudiés et ils sont négligeables pour les systèmes de grande taille.

- La pression est la variable d'état correspondant à la norme de la force pressante surfacique : $d\vec{F} = p d\vec{S}$.

☞ remarque : la pression équivaut aussi à une "densité volumique d'énergie" correspondant aux interactions microscopiques : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} = 1 \text{ J.m}^{-3}$.

◊ remarque : de façon analogue la "tension superficielle" est associée à une "densité surfacique d'énergie" (si les constituants microscopiques proches de la surface interagissent différemment que dans le reste du volume).

3.2. Équilibre d'un liquide incompressible (isotherme)

- On considère un liquide en équilibre, soumis à une pesanteur uniforme.

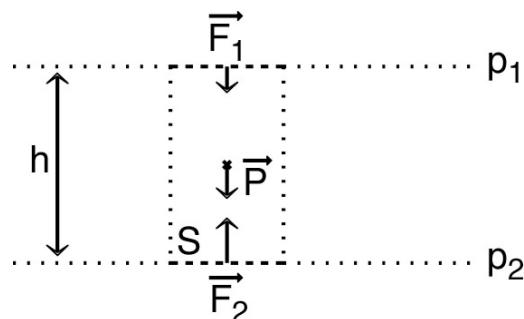
Par symétrie la pression ne peut dépendre que de la profondeur, et la dépendance se déduit de l'équilibre d'une "tranche" de liquide de hauteur h .

Les forces latérales se compensent par symétrie ; donc à l'équilibre :

$$\vec{P} + \vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \vec{0}.$$

Algébriquement (en notant ρ la masse volumique, uniforme dans ce cas) :

$$(p_2 - p_1) S = m g = \rho g h S.$$



La loi de variation de la pression peut donc s'écrire : $\Delta p = p_2 - p_1 = \rho gh$, ou bien : $p(z) = p_0 - \rho g z$ (avec $z < 0$ en profondeur).

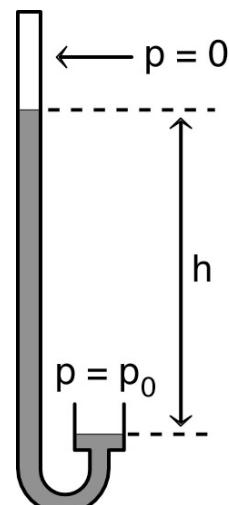
- On peut considérer l'effet global de la pression pour comprendre la poussée d'Archimède : un corps plongé dans un fluide subit les mêmes forces pressantes que subirait le fluide si le corps n'y était pas.

Or l'équilibre du fluide impose que ces forces compensent le poids du fluide "déplacé" ; donc le corps plongé dans le fluide subit des forces pressantes dont la résultante est égale à l'opposé du poids du fluide déplacé.

- La loi d'évolution de la pression selon la profondeur est le principe de base des manomètres à dénivellation de liquide.

Sous la pression normale, la dénivellation dans un baromètre à mercure est : $h = \frac{p_0}{\rho g} = 760 \text{ mm}$ (avec $\rho = 13,6 \text{ kg.L}^{-1}$ à la température usuelle).

exercices n° II, III, IV et V.



3.3. Équilibre d'un gaz parfait (isotherme)

- Si la masse volumique (ou la pesanteur) varie avec l'altitude, on peut raisonner pour une couche de hauteur infinitésimale : $dp = p(z + dz) - p(z)$.

On obtient ainsi la pression $p(z)$ en intégrant la relation : $dp = -\rho(z)g(z) dz$.

◊ remarque : cette loi peut se généraliser pour tout système soumis à des forces réparties non uniformes : $\vec{\nabla}p = \frac{\delta \vec{F}}{\delta V}$ (force volumique).

- La pesanteur peut généralement être considérée comme uniforme, mais pour un gaz la masse volumique dépend de p qui dépend de z .

D'après la loi des gaz parfaits : $p = RT \frac{dn}{dV}$ (avec $\frac{dn}{dV} = \frac{1}{V_m} \neq \frac{n_{tot}}{V_{tot}}$ car la masse volumique n'est pas uniforme) ; par suite : $\rho(z) = \frac{M}{V_m} = \frac{Mp(z)}{RT}$ (avec la masse molaire M en kg.mol^{-1} pour compatibilité des unités).

On peut dans ce cas intégrer la relation : $dp = -\rho(z)g dz = -\frac{Mg}{RT} p(z) dz$ en la mettant sous la forme : $\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz$ qui donne : $p(z) = p_0 e^{-Mgz/RT}$.

◊ remarque : à T fixée, la concentration est proportionnelle à la pression : $C(z) = \frac{dn}{dV} = \frac{p(z)}{RT} = C_0 e^{-Mgz/RT}$; la probabilité de présence est proportionnelle au "facteur de Boltzmann" : $e^{-E_p/RT}$ avec $E_p = Mgz$ (par mole).

◊ remarque : dans les conditions usuelles, on peut négliger la variation de $p(z)$ dans un gaz si : $\frac{\Delta p}{p} \approx \frac{Mgz}{RT} \leq 10^{-3}$; pour l'air, ceci impose : $z \leq 8 \text{ m}$ (par contre certains altimètres sont basés sur les mesures de pression).

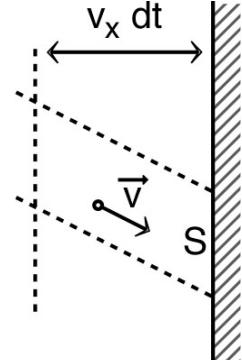
 exercices n° VI et VII.

3.4. Interprétation microscopique

- Du point de vue microscopique, la pression correspond à la force pressante moyenne exercée par les multiples chocs microscopiques des constituants.

Ainsi, la force pressante d'un gaz sur une surface S correspond à la quantité de mouvement $d\vec{p}_x$ transférée pendant un temps dt : $\vec{F} = F_x \vec{u}_x = \frac{d\vec{p}_x}{dt} \vec{u}_x$.

Ceci est indépendant des autres composantes du mouvement ; on peut donc raisonner comme si tous les constituants se déplaçaient selon Ox.



- Les constituants qui contribuent aux chocs sur la paroi pendant un temps dt sont ceux dans une "largeur" $v_x dt$, et ayant $v_x > 0$. Chacun, en "rebondissant", transmet à la paroi en moyenne $2p_x$.

La quantité de mouvement transférée en moyenne est donc :

$$dp_x = \sum_{v_x > 0} \left(\frac{N_{v_x}}{V} (v_x dt) S (2mv_x) \right) = \sum_{v_x > 0} (N_{v_x} v_x^2) \frac{2mS}{V} dt$$

$$dp_x = \sum_{v_x} (N_{v_x} v_x^2) \frac{mS}{V} dt = \frac{N}{V} m S \langle v_x^2 \rangle dt$$

avec par ailleurs : $v^*{}^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$.

Ainsi au total : $\frac{dp_x}{dt} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m S v^*{}^2$ et donc : $p = \frac{F_x}{S} = \frac{1}{3} \frac{n}{V} M v^*{}^2$.

◊ remarque : selon le facteur de Boltzmann $e^{-E_{cx}/RT}$ avec $E_{cx} = \frac{1}{2} M v_x^2$ et

en notant $\alpha = \frac{M}{2RT}$, on calcule $\langle v_x^2 \rangle = \frac{\int v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x}{\int e^{-\alpha v_x^2} dv_x} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{RT}{M}$

ce qui donne : $p = \frac{n}{V} RT$.

4. Température

- Nos impressions de température sont relatives, mais on peut utiliser les modifications de l'état d'un système pour repérer T de façon reproductible.

Les premières échelles (Réaumur, Fahrenheit, Celsius...) utilisaient l'interpolation affine, entre deux températures caractéristiques, de la dilatation d'un corps de référence comme le mercure.

Le problème de ces échelles empiriques est qu'il est difficile d'attribuer une signification physique précise à la température ainsi obtenue :

- ◊ le zéro de l'échelle est arbitraire ;
- ◊ les valeurs intermédiaires dépendent du corps de référence car tous les matériaux ne se dilatent pas proportionnellement.

- Les différences de comportement des divers matériaux sont principalement dues aux interactions microscopiques entre les constituants. Les meilleurs corps de référence sont donc les gaz, dans la limite des faibles pressions, pour lesquels les interactions gênantes sont négligeables (gaz parfaits).

- Du point de vue microscopique, la température décrit l'énergie associée à l'agitation des constituants ; la loi des gaz parfaits indique alors simplement que la pression $p = R T \frac{n}{V}$ est :

- ◊ proportionnelle au nombre de chocs (donc à la concentration $\frac{n}{V}$ des constituants) ;
- ◊ proportionnelle à la violence des chocs (donc à la température).

La constante de proportionnalité $R \approx 8,3144 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$ est indépendante du gaz étudié car les interactions entre constituants ont un effet négligeable pour un gaz parfait.

- ◊ remarque : pour un gaz de constituants monoatomiques, pour lequel il n'y a que de l'énergie cinétique de translation microscopique, ceci correspond à :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} n M v^2 = \frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} n R T.$$

- Ce principe permet de définir un thermomètre de référence à gaz ; toutefois, en pratique, on ne mesure pas la dilatation à pression fixée, mais la variation de pression à volume fixé (mesurée plus facilement).

Avec cette définition, la signification physique et le zéro de l'échelle (température $T = 0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour laquelle $p = 0$) sont bien définis.

◊ remarque : précédemment, le point triple du diagramme des états de l'eau servait de repère pour définir l'unité de température (on en déduisait la constante R des gaz parfaits en comparant à l'unité d'énergie) ; depuis mai 2019, l'unité de température se déduit de celle d'énergie d'après la relation $R = k_B \mathcal{N}_A$ avec la constante de Boltzmann $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ considérés comme des valeurs exactes (précision relative 10^{-14}).

- Pour un gaz réel, les interactions entre constituants ne sont pas totalement négligeables, mais on peut utiliser un développement limité (“développement du viriel”) pour en tenir compte : $p = R T \left[\frac{n}{V} + B(T) \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right]$.

On peut aussi utiliser l'équation de Van der Waals, meilleure approximation qualitative des gaz réels (mais très imprécise quantitativement) :

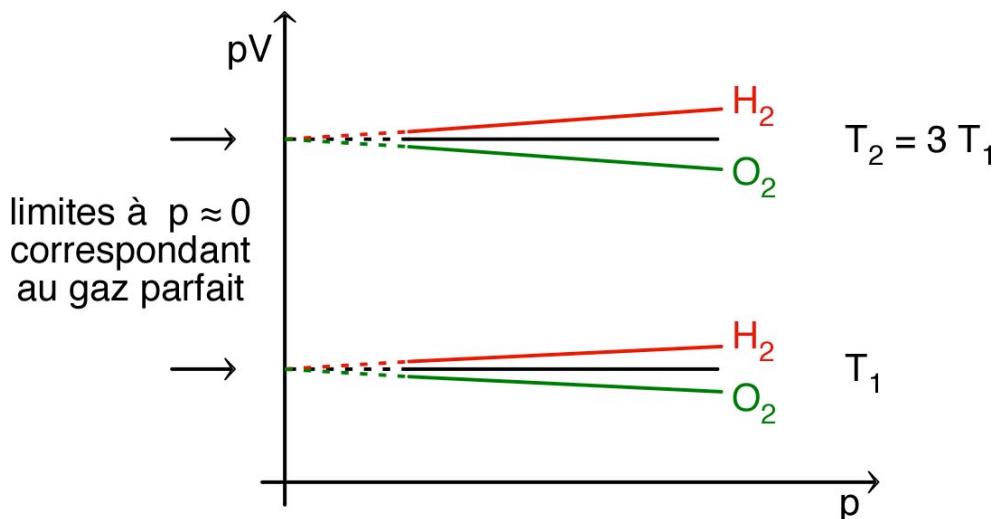
$$p + a \cdot \left(\frac{n}{V} \right)^2 = R T \frac{n}{V - nb}$$

◊ le terme $a \cdot \left(\frac{n}{V} \right)^2$ décrit les interactions des constituants ;

◊ le terme nb décrit le “covolume” moyen occupé par les constituants.

Ceci correspond au développement du premier ordre avec $B(T) = b - \frac{a}{RT}$.

- Le diagramme d'Amagat (tracé pour n fixé) montre bien le degré d'approximation du modèle des gaz parfaits (en particulier, aux températures usuelles, le gaz se liquéfie si on augmente trop la pression) :



◊ remarque : le thermomètre à gaz “parfait” (He , H_2 ou N_2 selon la température) définit mieux T , mais il est peu pratique ; il sert à repérer précisément des températures de référence (ébullition de H_2O ...) à partir desquelles on étalonne des instruments d’interpolation (thermocouples, résistances variables, pyromètre optique, thermomètres à dilatation de mercure...).

exercices n° XI, XII, XIII et XIV.

5. Coefficients thermoélastiques

- Dans les cas où l'équation d'état est inconnue ou trop compliquée, les variations de p , V et T peuvent être décrites par des développements limités.

Par exemple, pour une étude à pression constante avec $T \approx T_0$:

$$V(T) \approx V(T_0) + \frac{\partial V}{\partial T} \cdot (T - T_0) = V(T_0) \cdot [1 + \alpha(T_0) \cdot (T - T_0)].$$

Les propriétés caractérisant “l’élasticité” des matériaux peuvent ainsi être décrites à l'aide de “coefficients thermoélastiques” :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad \text{dilatation à pression constante ;}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \quad \text{compressibilité isotherme.}$$

Pour un gaz parfait par exemple : $\alpha = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{p}$.

- Dans le cas d'un solide isotrope, par exemple l'acier dont le coefficient de dilatation volumique est $\alpha = 36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans les conditions usuelles, on peut en déduire un coefficient de dilatation linéaire $\alpha_L = \frac{1}{L} \left[\frac{\partial L}{\partial T} \right]_p$:

$$dV = d(L^3) = 3 L^2 dL ; \quad \alpha_L = \frac{1}{3} \alpha.$$

 exercices n° XV et XVI.