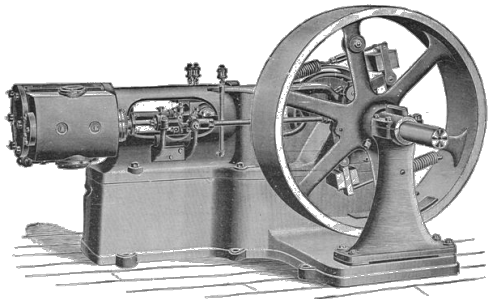
Thermodynamique industrielle

(État et équilibre thermodynamique)



Au XIX^{ème} siècle, Denis Papin et Thomas Savery ont inventé la machine à vapeur, une machine qui transforme de la chaleur en travail. Améliorée par Thomas Newcomen et James Watt au cours du XVIII^{ème} sicèle, la machine à vapeur est à l'origine de la révolution industrielle. C'est ainsi que la science de la thermodynamique (de *therme*, « chaleur », et de *dynamique*, « mouvement ») est née de la volonté de comprendre et de prédire le comportement de la chaleur avec d'autres formes d'énergie.

Elle a pris son essor au XIX^{ème} siècle grâce aux travaux précurseurs de scientifiques tels que Sadi Carnot, William Rankine, Rudolf Clausius et William Thompson et trouve son fondement dans l'incapacité de la mécanique (classique ou quantique) à décrire directement la notion de *température* ou de *chaleur*. Aujourd'hui, la thermodynamique est devenue la science fondamentale de l'énergie.

Deux approches ont été historiquement développées :

- celle de la *thermodynamique industrielle* : une approche phénoménologique où des lois sont établies empiriquement à partir d'observations expérimentales.
- celle de la *thermodynamique statistique* : une approche microscopique et statistique du comportement des micro-particules qui composent un système thermodynamique.

Table des matières

1 Système thermodynamique 2
1.1 Composition d'un système thermodynamique 2
1.2 Description de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique 2
1.3 Nature d'un système thermodynamique 2
2 État d'un système thermodynamique à l'équilibre 3
2.1 Système à l'équilibre thermodynamique : une trompeuse immobilité 3
2.2 Les variables d'état 3
2.3 Des fonctions d'état 4
2.4 Les capacités thermiques 7
2.5 Grandeurs intensives et grandeurs extensives 9
2.6 Principe zéro de la thermodynamique 10
3 Du modèle du gaz parfait au fluide réel 11
3.1 Les coefficients thermoélastiques 11
3.2 Le modèle du gaz parfait 12
3.3 Le modèle du gaz de Van der Waals 14
3.4 Les phases condensées 16
4 Équilibre dans un champ d'énergie potentielle 17
4.1 Loi de la statique des fluides 17
4.2 Loi du nivellement barométrique : exemple de l'atmosphère isotherme 18
4.3 Hydrostatique des fluides 21

1 Système thermodynamique

1.1 Composition d'un système thermodynamique

Contrairement à un système mécanique ponctuel ou à un solide à six degrés de liberté, la difficulté première dans la description d'un *système thermodynamique* repose dans le nombre N astronomiquement grand d'entités microscopiques qui le constitue (atomes, molécules, ions, électrons).

$$\boxed{N \sim \mathcal{N}_A \gg 1}$$

Application 1

Il y a :

- $2,5 \times 10^{22}$ molécules dans 1 L d'air,
- $3,3 \times 10^{25}$ molécules dans 1 L d'eau,
- $8,5 \times 10^{25}$ atomes dans 1 L de fer.

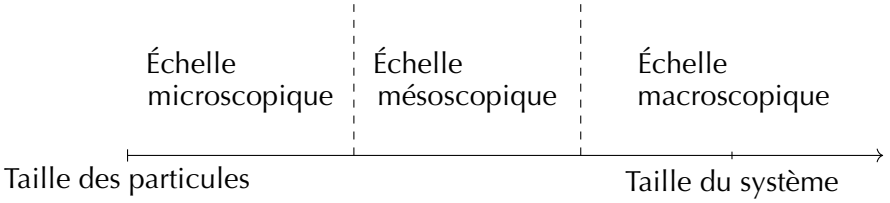
Chaque particule ayant un mouvement possible dans les trois directions de l'espace, éventuellement des degrés de liberté de rotation et de vibrations (solides déformables), il faudra écrire au moins 6 paramètres (3 pour la position et 3 pour la vitesse) pour chaque particule pour décrire complètement le système mécanique et déterminer son évolution.

La puissance de calcul nécessaire pour de tels calculs numériques est aujourd'hui hors d'atteinte (et encore plus au XIX$^{\text{ème}}$ siècle). Il est donc nécessaire de recourir à une autre méthode de description du système.

1.2 Description de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

En thermodynamique, on considère trois échelles :

- L'*échelle microscopique* correspond à celle des particules qui composent le système thermodynamique : à cette échelle, on est capable de distinguer chaque particule qui compose le système.
- L'*échelle macroscopique* correspond à la taille du système dans son ensemble : ça peut aller de quelques micromètres si le système étudié est une cellule biologique, à plusieurs milliers de kilomètres si le système étudié est un astre.
- L'*échelle mésoscopique* est une échelle intermédiaire, très petite devant la taille du système mais également très grande devant la taille des particules de sorte à ce qu'on puisse considérer le milieu comme continu.



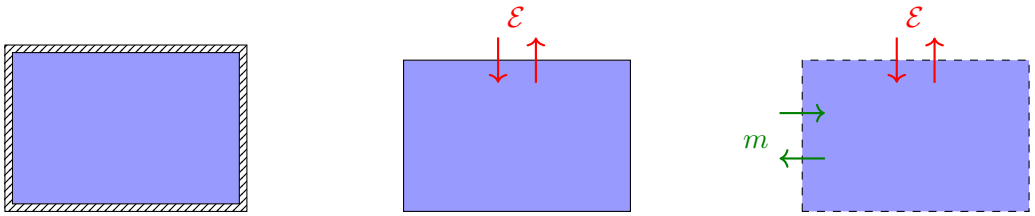
Si la taille du système est de l'ordre de grandeur de la taille de ses constituants, alors les lois de la *mécanique* seront satisfaisantes pour décrire son évolution. Le cas échéant, il faudra avoir recours aux lois de la *thermodynamique*, plus générales.

1.3 Nature d'un système thermodynamique

On considère trois types de systèmes en thermodynamique :

- Un système est dit « *ouvert* » s'il échange de la *matière* et de l'*énergie* avec son environnement.
- Un système est dit « *fermé* » s'il échange de l'*énergie* mais aucune *matière* avec son environnement.
- Un système est dit « *isolé* » s'il n'échange aucune *matière* ni aucune *énergie* avec son environnement.

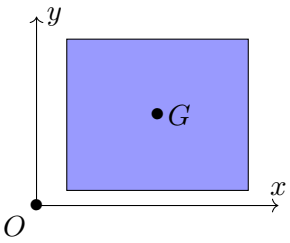
Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/



Système isolé — Système fermé — Système ouvert

2 État d'un système thermodynamique à l'équilibre

2.1 Système à l'équilibre thermodynamique : une trompeuse immobilité



Pour un système de N particules au repos dans un référentiel $\mathcal{R}$ d'étude, on peut noter que $\left.\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{OG}}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathcal{R}} = \overrightarrow{0}$. Par définition du barycentre du système, on peut donc établir que :

$$\sum_{i=1}^{N} m_i \overrightarrow{v_i} = \overrightarrow{0}$$

Pour un système constitué d'un seul type de particules de masse m, on a ainsi $\langle \overrightarrow{v_i} \rangle = \overrightarrow{0}$ au repos dans le référentiel $\mathcal{R}$.

En réalité, la moyenne des vitesses des particules n'est jamais strictement nulle : il y a des fluctuations de $\langle \overrightarrow{v_i} \rangle$ autour de $\overrightarrow{0}$. Ce phénomène d'agitation microscopique a été mis en évidence par *Jean Perrin*, en 1908, qui étudia le *mouvement brownien* de fines particules en suspension dans un liquide.

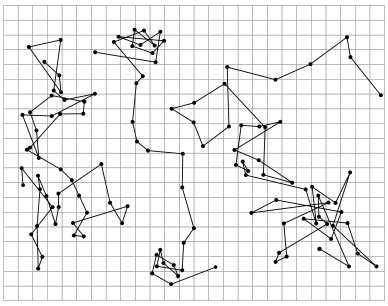


Figure 1 – Relevé de mesures du mouvement brownien de grains de pollen par Jean-Perrin.

☞ On retrouve ce phénomène dans un circuit électrique : un circuit dépourvu de générateur peut être le siège de micro-courants que les électroniciens appellent « bruit thermique ».

On retiendra que pour un système thermodynamique à température non nulle ($T > 0$ K), l'immobilité macroscopique du système cache en fait une agitation microscopique incessante des particules.

2.2 Les variables d'état

Malgré l'agitation des particules composant un système thermodynamique, il est possible de mesurer certaines grandeurs statistiques appelées *variables d'état* qui permettent de caractériser l'état du système thermodynamique.

e.g. La température T, la pression p, le volume V, la quantité de matière n.

☞ Si des variables d'état sont constantes dans un système isolé, on parle de « variables d'état primitives », comme pour le volume, la quantité de matière ou l'énergie interne (mais pas la température et la pression).

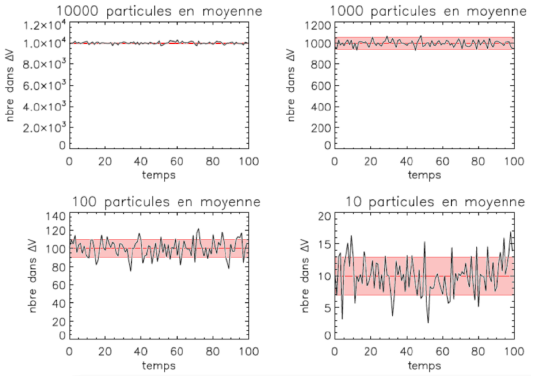


Figure 2 – Variabilité d'une variable d'état non primitive en fonction du nombre de particules.

La « loi des grands nombres », permet d'estimer les fluctuations de ces grandeurs, qui évoluent comme $\sqrt{N}$ si N est le nombre de constituants microscopiques du milieu.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

On retiendra qu'en thermodynamique, chaque grandeur mesurée (ou *variable d'état*) est donc une variable aléatoire dont les fluctuations relatives sont de l'ordre de :

$$\boxed{\frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1}$$

Un « état d'équilibre » thermodynamique est donc caractérisé par un équilibre au sens statistique et non microscopique : les valeurs moyennes des grandeurs physiques mesurées sur le système sont invariantes dans le temps.

Application 2

1. On peut estimer les fluctuations relatives de la température $\frac{\Delta T}{T}$ d'un système de volume $V \simeq 1$ m^3 composé de :
   - 10^{12} électrons, comme dans 1 m^3 de plasma ionosphérique à 800 km d'altitude.

   $$\boxed{\frac{\Delta T}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-6}}$$

   - 10^{22} molécules, comme dans 1 m^3 d'air.

   $$\boxed{\frac{\Delta T}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-11}}$$

   - 10^{29} atomes, comme dans 1 m^3 de métal.

   $$\boxed{\frac{\Delta T}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-15}}$$

2. La source d'incertitudes prédominante est donc probablement la précision de l'outil de mesure (dans le premier cas, cela peut être discutable)...

☞ On considèrera désormais que les *variables d'état* mesurées pour décrire l'état d'un système thermodynamique sont des variables déterministes et non probabilistes tant leur fluctuation relative est faible.

2.3 Des fonctions d'état

Une *fonction d'état* est une fonction de grandeurs appelées *variables d'état*, qui définissent l'état d'équilibre d'un système thermodynamique. Les variables d'état sont par exemple la température T, la pression p, le volume V ou la quantité de matière n.

Une telle fonction possède donc la propriété de ne dépendre que de l'état d'équilibre dans lequel se trouve le système, quel que soit le chemin emprunté par le système pour arriver à cet état.

➲ **Source : Wikipédia**

En *MPSI*, trois fonctions d'état sont particulièrement étudiées : l'*énergie interne* $U(T, p, V, \ldots)$, l'*enthalpie* $H(T, p, V, \ldots)$ et l'*entropie* $S(T, p, V, \ldots)$.

2.3.1 L'énergie interne U

L'*énergie interne* U permet de caractériser l'énergie mécanique contenue dans l'agitation microscopique des particules.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

En se plaçant dans le référentiel du laboratoire, l'énergie cinétique $\mathcal{E}_c$ du système thermodynamique peut être exprimée à l'aide du *deuxième théorème de König* :

$$\mathcal{E}_c = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i \overrightarrow{v_{i/\mathcal{R}}}^2 = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} \overrightarrow{v_{G/\mathcal{R}}}^2 + \mathcal{E}_c^\star$$

avec :

- $\mathcal{E}_c^\star$ l'énergie cinétique propre du système.
- $\frac{1}{2} m_{\text{tot}} \overrightarrow{v_{G/\mathcal{R}}}^2$ l'énergie cinétique macroscopique du système, lié à son mouvement d'ensemble dans le référentiel $\mathcal{R}$.

☞ Cette relation constitue le *deuxième théorème de Kœnig*.

En considérant un système soumis à *aucune force macroscopique dérivant d'une énergie potentielle*, on peut établir l'expression de l'énergie mécanique du système :

$$\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} \overrightarrow{v_{G/\mathcal{R}}}^2 + \mathcal{E}_c^\star + \mathcal{E}_{p_{\text{micro}}}$$

avec $\mathcal{E}_{p_{\text{micro}}}$ l'énergie potentielle microscopique d'interaction des particules entre elles (au sein du système).

On définit l'*énergie interne* U d'un système thermodynamique comme étant une *fonction d'état* dont la valeur correspond à la contribution de deux termes :

$$\boxed{U = \langle \mathcal{E}_c^\star \rangle + \langle \mathcal{E}_{p_{\text{micro}}} \rangle}$$

- L'énergie cinétique microscopique $\langle \mathcal{E}_c^\star \rangle = N \langle \epsilon_c \rangle$ d'agitation thermique des particules.
- L'énergie potentielle microscopique $\langle \mathcal{E}_{p_{\text{micro}}} \rangle$ d'interactions des particules au sein du système.

L'énergie mécanique d'un système thermodynamique s'écrit ainsi :

$$\boxed{\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} \overrightarrow{v_{G/\mathcal{R}}}^2 + U}$$

Remarques :

- L'énergie interne U est une fonction d'état, ce qui implique que :
  - sa valeur est indépendante des états antérieurs du système.
  - sa variation ΔU ne dépend pas du chemin suivi au cours d'une transformation mais juste de l'état (p, V, T, n) du système.
  - la donnée de quelques variables d'état (p, T, V, n) suffit à déterminer précisément sa valeur : elle dépend de l'*état macroscopique* du système et non de l'*état microscopique*.
- Pour un système soumis à une énergie potentielle extérieure issue de *force à longue portée* (comme la gravité - qui introduit des inhomogénéités dans le système), on est amenés à diviser le système en sous-systèmes de tailles mésoscopiques et à considérer des *équilibres thermodynamiques locaux* (cf. *partie* 4).
- Pour un système « à couplage faible » c'est-à-dire dont l'énergie potentielle microscopique ne résulte pas de forces à longue portée (ce qui exclut donc l'étude thermodynamique des astres), l'énergie interne est une grandeur additive :

$$\boxed{U = U_1 + U_2}$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

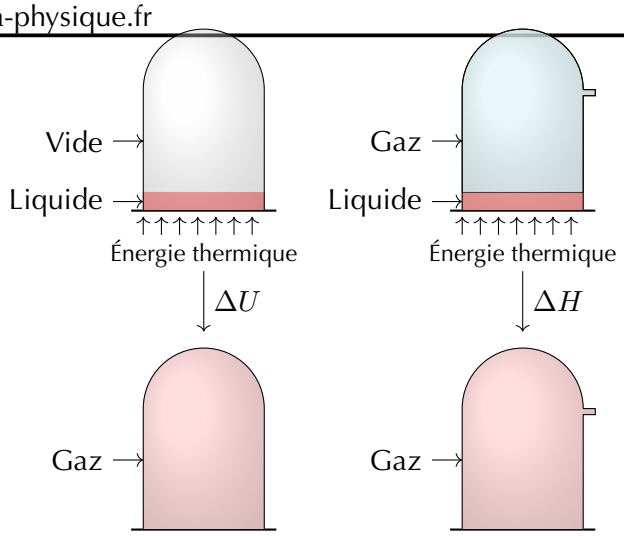
2.3.2 L'enthalpie H

L'*enthalpie* H d'un système thermodynamique est définie par :

$$\boxed{H = U + pV}$$

avec p la *pression* et V le *volume* du système.
Comme on peut le voir dans sa définition, l'enthalpie a deux contributions :

- La première est liée à l'agitation microscopique des particules, par le biais de l'énergie interne U.
- La deuxième est liée au volume occupé par le système.



e.g. En chauffant une goutte d'eau, son énergie interne U augmente. À partir du moment où la goutte commence à se vaporiser, les particules qui la composent vont s'étendre et la goutte d'eau gazeuse aura pris la place de l'air environnant. L'énergie dépensée pour repousser les forces pressantes de l'air environnant sera précisément $\Delta(H-U) = \Delta(pV)$. L'énergie totale apportée à la goutte d'eau (pour la vaporiser et pour que la vapeur prenne la place de l'air) sera ainsi caractérisée par une variation d'enthalpie ΔH de la goutte.

2.3.3 L'entropie S

Le *postulat fondamental* de la thermodynamique affirme qu'il existe, pour un système thermodynamique, une fonction continue et dérivable des variables d'état primitives, appelée *entropie*, notée S :

$$S(U, V, n)$$

telle que :

- si on connait l'entropie du système en fonction de toutes les variables primitives (U, V, n), on connaît *toutes les propriétés macroscopiques du système* lorsqu'il est à *l'équilibre thermodynamique*.
- Lorsqu'on relâche une contrainte du système, tout en le maintenant *isolé*, il **évolue vers un nouvel équilibre** qui correspond au **maximum de** S.
- L'entropie S possède les propriétés suivantes :
  - S est toujours positive :

$$\boxed{S \geq 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

  - S est une fonction croissante de l'énergie :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) \geq 0$$

  - Lorsque U atteint sa borne inférieure ($U \in [U_{\text{min}}; +\infty]$), S s'annule et $\frac{\partial S}{\partial U} \to +\infty$.
  - Pour deux systèmes en *couplage faible*, l'entropie S est *additive* :

$$\boxed{S = S_1 + S_2}$$

  S_1 et S_2 étant les entropies de deux sous-systèmes.

Remarques :

- En *thermodynamique industrielle*, l'entropie S (introduite par *Clausius* en 1850) n'est pas définie de façon absolue. On ne peut calculer que des variations dS d'entropie en fonction des variations dV, dp, dT, dU des variables d'état et des fonctions d'état.
- En *thermodynamique statistique*, l'entropie S (introduite par *Boltzmann* en 1872) prend plusieurs définitions suivant la nature du système. Ces définitions convergent vers la même valeur que l'entropie calculée en *thermodynamique industrielle*.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

On retiendra que l'*entropie* S est une grandeur qui permet de quantifier le *manque d'information* que l'on a sur l'état microscopique du système thermodynamique. C'est une fonction **continue**, **dérivable**, **positive**, **croissante de l'énergie**, **additive** et **maximale à l'équilibre thermodynamique d'un système isolé**.

La connaissance de l'entropie S d'un système revient à connaître les propriétés macroscopiques du système : sa *température thermodynamique* T, sa *pression thermodynamique* p, voire son *potentiel chimique* μ.

$$\boxed{\frac{1}{T} \hat{=} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{p}{T} \hat{=} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{\mu}{T} \hat{=} -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}}$$

Remarques :

- La *température thermodynamique* (ou *absolue*) T est toujours positive, comme conséquence du postulat fondamental. Son unité est le kelvin. La température s'annule lorsque $U = U_{\text{min}}$.
- La *pression thermodynamique* p est également une grandeur positive. On peut montrer qu'elle correspond à la définition mécanique de la pression $p = \frac{F}{\Sigma}$, F étant une force orthogonale à une section Σ.
- Le *potentiel chimique* μ peut être positif ou négatif. C'est une grandeur qui sera utilisée en thermochimie en deuxième année.
- Les notations $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{Y,Z}$ signifient que lorsque X varie, Y et Z sont des grandeurs fixées.

Une *variation d'entropie* S du système se traduit par le calcul de sa *différentielle exacte* $\mathrm{d}S$:

$$\mathrm{d}S = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}}_{\frac{1}{T}} \mathrm{d}U + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}}_{\frac{p}{T}} \mathrm{d}V + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}}_{-\frac{\mu}{T}} \mathrm{d}n$$

2.4 Les capacités thermiques

Les *capacités thermiques* d'un système thermodynamique sont définies comme suit :

Capacité thermique à volume constant :

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

Capacité thermique à pression constante :

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

Remarques :

- Ces deux grandeurs évoluent « lentement » avec la température du système et pourront être supposées constantes pour une plage de variations « raisonnable » de la température.
- Les capacités thermiques molaires sont notées C_{v_m} (volume constant) et C_{p_m} (pression constante). Les capacités thermiques massiques sont notées en minuscule par convention c_v (volume constant) et c_p (pression constante).

Trois situations sont à connaître :

Pour un gaz parfait monoatomique (gaz noble et vapeurs métalliques) : chaque atome a trois d.d.l. de translation :

$$\boxed{C_v^{\text{mono}} = \frac{3}{2}nR} \text{ et } \boxed{C_p^{\text{mono}} = \frac{5}{2}nR}$$

Pour un gaz parfait diatomique (H_2, O_2, N_2, etc) : chaque molécule a 3 d.d.l. de translation, 2 d.d.l. de rotation :

$$\boxed{C_v^{\text{di}} = \frac{5}{2}nR} \text{ et } \boxed{C_p^{\text{di}} = \frac{7}{2}nR}$$

Pour une phase condensée (incompressible), on a généralement :

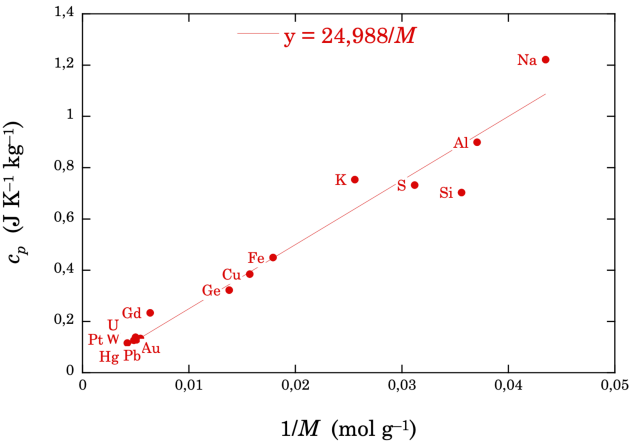
$$\boxed{C_p \simeq C_v \hat{=} C}$$

On note C la capacité thermique da la phase condensée étudiée.

e.g. La capacité thermique massique de l'eau liquide est $c \simeq 4,18$ kJ $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ mol^{-1}. Les capacités thermiques molaires de certains gaz et solides sont précisées dans le tableau ci-dessous.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

Gaz	C_{V_m} $(en\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$	C_{p_m} $(en\ J\cdot K^{-1}\cdot mol$
$Ar_{(g)}$	$12,6$	$20,8$
$He_{(g)}$	$12,5$	$20,8$
$O_{2_{(g)}}$	$21,0$	$29,4$
$N_{2_{(g)}}$	$20,4$	$28,7$
$H_{2_{(g)}}$	$20,5$	$28,8$
Air	$20,7$	$29,11$
$H_2O_{(g)}$	$28,4$	$36,2$
$CO_{2_{(g)}}$	$28,7$	$37,1$
$A\ell_{(s)}$	$24,2$	$24,2$
$Fe_{(s)}$	$24,7$	$24,7$



Remarques :

- L'approximation faite pour les phases condensées n'est généralement pas vraie pour les liquides organiques, ni pour l'hélium liquide.
- Pour les métaux, on remarque que la capacité thermique vérifie :

$$\boxed{C \simeq 3nR}$$

Ce résultat constitue la *loi de Dulong et Petit* (illustrée ci-dessus).

- Les résultats énoncés sur les gaz parfaits diatomiques ne correspondent aux mesures expérimentales que dans des plages de température « intermédiaires » où sont activés les modes de stockage énergétique en translation et en rotation (cf. *mécanique quantique* & *physique statistique* en deuxième année).

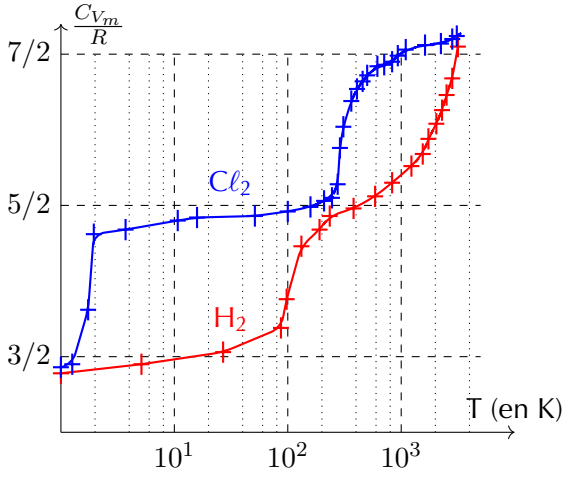


Figure 3 – Évolution de la capacité thermique du H_2 et du $C\ell_2$ avec la température.

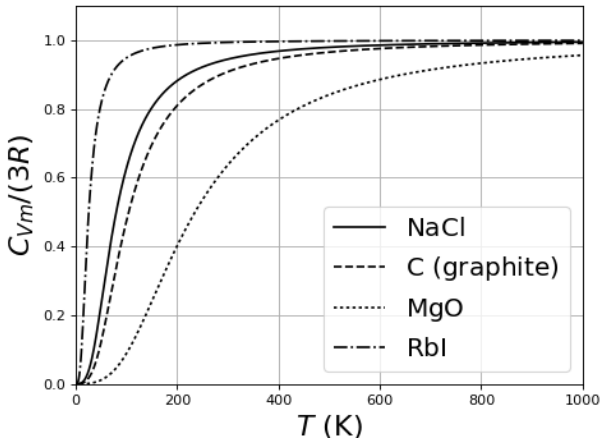


Figure 4 – Évolution de la capacité thermique de certains solides avec la température.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

Application 3

1. En assimilant l'air à un gaz parfait diatomique, la capacité thermique à pression constante à température ambiante est $C_{p_m} \simeq \frac{7}{2}R$.
2. La masse molaire de l'air étant $M_{\text{air}} \simeq 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, on peut estimer la capacité thermique massique :

$$c_p = \frac{C_{p_m}}{M} \simeq 1010,4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

   soit $0,6\%$ d'erreur avec la valeur expérimentale.
3. La capacité thermique molaire du cuivre est :

$$C_{m_{\text{exp}}} = c_{\text{exp}} \times M \simeq 24,44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

   La loi de Dulong et Petit prévoit $C_{m_{\text{th}}} \simeq 24,94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit $2,0\%$ d'erreur.

2.5 Grandeurs intensives et grandeurs extensives

Les variables d'état peuvent être :

- *intensives* si leur valeur ne dépend pas de la taille du système.
  e.g. La température, la pression, le volume molaire, etc.
- *extensives* si leur valeur dépend de la taille du système.
  e.g. le volume, la masse, la quantité de matière, etc.

☞ Il est possible de fabriquer toutes les grandeurs intensives imaginables à partir du rapport de deux grandeurs extensives, comme c'est le cas pour la masse volumique μ, la capacité thermique massique c, etc.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

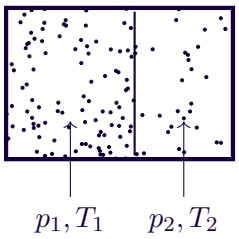
2.6 Principe zéro de la thermodynamique

Le *principe zéro de la thermodynamique* s'énonce comme suit :

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux. »

Application 4

On considère deux systèmes Σ_1 et Σ_2, de températures respectives T_1 et T_2 et de pressions respectives p_1 et p_2. Ces deux systèmes sont des systèmes isolés de l'extérieur mais pouvant échanger de l'énergie à travers une paroi « diatermane » amovible, qui coulisse sans frottement. On note $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ la réunion des deux sous-systèmes et on prend comme convention d'indicer X_i toute grandeur X du système i.



1. L'entropie étant une grandeur additive $\boxed{S = S_1 + S_2}$.
2. À l'équilibre thermodnamique, l'entropie du système est maximale :

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}(S_1 + S_2) = 0$$

soit :

$$0 = \frac{1}{T_1}\mathrm{d}U_1 + \frac{p_1}{T_1}\mathrm{d}V_1 + \frac{1}{T_2}\mathrm{d}U_2 + \frac{p_2}{T_2}\mathrm{d}V_2$$

Comme $\mathrm{d}U = 0 = \mathrm{d}U_1 + \mathrm{d}U_2$ (système Σ isolé) et $\mathrm{d}V = 0 = \mathrm{d}V_1 + \mathrm{d}V_2$ (volume V fixe), on peut écrire :

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\mathrm{d}U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\mathrm{d}V_1 = 0$$

Cette égalité est vraie quelle que soient les variations indépendantes de U_1 et V_1 qui sont ici deux degrés de liberté indépendants du système Σ, on peut donc identifier :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2} \quad \text{et} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow \boxed{p_1 = p_2}$$

3. La première égalité traduit l'équilibre thermique du système. La seconde égalité traduit l'équilibre mécanique.
4. Si la paroi interne n'autorise plus les échanges thermiques, il faut que chaque sous système Σ_1 et Σ_2 soit à l'équilibre thermodynamique (U_1 et V_1 ne sont plus indépendants), soit :

$$\mathrm{d}S_1 = \frac{1}{T_1}\mathrm{d}U_1 + \frac{p_1}{T_1}\mathrm{d}V_1 = 0 \quad \text{et} \quad \mathrm{d}S_2 = \frac{1}{T_2}\mathrm{d}U_2 + \frac{p_2}{T_2}\mathrm{d}V_2 = 0$$

avec $\mathrm{d}U = \mathrm{d}U_1 + \mathrm{d}U_2 = 0$ et $\mathrm{d}V = \mathrm{d}V_1 + \mathrm{d}V_2 = 0$, soit :

$$\mathrm{d}U_1 = -p_1\mathrm{d}V_1 \quad \text{et} \quad \mathrm{d}U_2 = -p_2\mathrm{d}V_2 \Rightarrow 0 = (p_2 - p_1)\mathrm{d}V_1$$

La relation est valable pour toute variation de V_1, on peut donc établir l'équilibre mécanique $\boxed{p_1 = p_2}$.

La température de chaque compartiment prend, a priori, n'importe qu'elle valeur à condition que l'énergie interne totale du système reste constante après relâchement de la contrainte.

5. Si la paroi autorise les échanges de matière, il faut rajouter la condition d'équilibre chimique : égalité des potentiels chimiques de chaque système $\boxed{\mu_1 = \mu_2}$.

On retiendra que deux systèmes thermodynamiques sont à l'*équilibre thermodynamique*, s'ils sont en *équilibre mécanique*, *thermique* (système fermé) et *chimique* (système ouvert), soit :

$$\underset{\substack{\text{Équilibre}\\\text{mécanique}}}{\boxed{p_1 = p_2}} \quad \text{et} \quad \underset{\substack{\text{Équilibre}\\\text{thermique}}}{\boxed{T_1 = T_2}} \quad \text{et} \quad \underset{\substack{\text{Équilibre}\\\text{chimique}}}{\boxed{\mu_1 = \mu_2}}$$

Le *principe zéro de la thermodynamique* généralise ces égalités à $N > 2$ systèmes.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

3 Du modèle du gaz parfait au fluide réel

3.1 Les coefficients thermoélastiques

Pour étudier les variations relatives d'une variable d'état en fonction des variations d'autres variables d'état, on introduit différents coefficients :

Le *coefficient de dilatation isobare* :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \geq 0 \quad \text{en K}^{-1}$$

Le *coefficient de variation de pression isochore* :

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{en K}^{-1}$$

Le *coefficient de compressibilité isotherme* :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \geq 0 \quad \text{en Pa}^{-1}$$

e.g. Pour les gaz $\chi_T \sim 10^{-5}$ Pa^{-1}. Pour les liquides $\chi_T \sim 10^{-10}$ Pa^{-1}. Les gaz sont compressibles alors que les liquides ne le sont pas.

Application 5

1. Pour un système thermodynamique de volume V, la variation de volume dV engendrée par une augmentation de pression dp et une augmentation de température dT s'écrit :
$$\mathrm{d}V = \alpha V \mathrm{d}T - \chi_T V \mathrm{d}p$$

Trois relations permettent de faire intervenir les cofficients thermoélastiques d'un gaz.

Lien avec la pression :
$$\frac{\alpha}{\beta\chi_T} = p$$

Relation de Mayer :
$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T}$$

Coefficient de Laplace :
$$\gamma \hat{=} \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V}$$

Application 6

Dans le cas du gaz parfait, les variables d'état sont reliées par l'*équation d'état* suivante :

$$pV = nRT$$

avec p la pression du gaz, V son volume, n la quantité de matière, T la température et R la constante des gaz parfaits.

1. On a ainsi $\alpha = \frac{1}{V} \times \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$, $\beta = \frac{1}{p}\frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$, de même $\chi_T = \frac{1}{V}\frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}$.
2. La relation de Mayer devient ainsi :
$$C_p - C_v = \frac{TV\frac{1}{T^2}}{\frac{1}{p}} = nR$$
3. Pour un GPM, $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}nR}{\frac{3}{2}nR} = \frac{5}{3} \simeq 1,67$ et pour un GPD $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7}{2}nR}{\frac{5}{2}nR} = \frac{7}{5} \simeq 1,4$.
4. La relation de Mayer et le coefficient de Laplace peuvent être réécrits pour établir les expressions de C_v et C_p :
$$\left\{\begin{array}{rcl} C_p - C_v &=& nR \\ C_p &=& \gamma C_v \end{array}\right. \Rightarrow \left\{\begin{array}{rcl} C_p &=& \frac{\gamma}{\gamma-1}nR \\ C_v &=& \frac{1}{\gamma-1}nR \end{array}\right.$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

On retiendra que dans le cas du gaz parfait, les coefficients thermoélastiques et calorimétriques sont facilement exprimables à partir des variables d'état du système et du coefficient de Laplace γ :

$$\boxed{\alpha = \beta = \frac{1}{T}} \quad \text{et} \quad \boxed{\chi_T = \frac{1}{p}}$$

$$\boxed{C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}} \quad \text{et} \quad \boxed{C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\gamma \simeq \frac{5}{3} \simeq 1,67 \text{ (GPM)}} \quad \text{ou} \quad \boxed{\gamma \simeq \frac{7}{5} \simeq 1,4 \text{ (GPD)}}$$

3.2 Le modèle du gaz parfait

3.2.1 Hypothèses du modèle

Le *gaz parfait* est un modèle de gaz **universel**, expérimentalement vérifié pour tous les gaz à « basse pression ».

Le modèle du gaz parfait est construit sur les hypothèses suivantes :

- Les particules sont des sphères dures dont le diamètre est négligeable devant les distances inter-particules.
- Les constituants microscopiques du gaz n'interagissent pas entre eux en dehors de collisions : $\boxed{\mathcal{E}_{p_{\text{micro}}} = 0}$.

  ☞ Cette hypothèse est bien vérifiée lorsque les constituants sont neutres électriquement et à grande distance : ça ne marche donc pas pour les phases condensées, encore moins pour un gaz d'électrons dans un bloc de métal.
- Les collisions entre particules sont **entièrement élastiques**, il n'y a pas d'énergie absorbée lors des chocs, ni entre particules, ni entre une particule et la paroi.

  ☞ Les particules ne sont pas **adsorbées** par la paroi du réservoir qui les contient : elles rebondissent élastiquement dessus et peuvent paradoxalement être thermalisées.

Si le formalisme classique permet de décrire l'état du gaz, on parle de *gaz parfait classique*, sinon de *gaz parfait quantique*.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

Application 7

1. En considérant un gaz de volume molaire $V_m \simeq 24$ L $\cdot$ mol^{-1}, la distance intermoléculaires est de l'ordre de :

$$N \times d^3 = V \Rightarrow d = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \simeq 34 \text{ Å}$$

Pour des constituants microscopiques de masse m et de vitesse v, on montrera plus loin que l'énergie cinétique microscopique des particules est reliée à la température cinétique T_c par la relation :

$$\frac{1}{2}mv^2 \sim \text{ k}_\text{B}T_c$$

avec $k_B \simeq 1,28 \times 10^{-23}$ J $\cdot$ K^{-1} la constante de Boltzmann.

2. Pour un gaz non relativiste, la longueur d'onde de *de Broglie* d'une particule s'exprime comme suit :

$$\lambda_\text{dB} = \frac{h}{mv}$$

3. On peut ainsi comparer :

$$\lambda_\text{dB} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2k_B m T_c}} \simeq 1,26 \text{ Å} \Rightarrow \boxed{d \gg \lambda_\text{dB}}$$

Le gaz peut ainsi être étudié dans un formalisme classique : un **gaz est un objet classique à température ambiante**.

4. La longueur d'onde de *de Broglie* d'un électron dans un bloc de cuivre à 25 °C est :

$$\lambda_\text{dB} = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2k_B m_e T_c}} \simeq 54,2 \text{ Å} \Rightarrow \boxed{\lambda_\text{dB} \gg d}$$

Le gaz d'électron dans le bloc de cuivre doit être traité à l'aide du formalisme quantique : un **métal est un objet quantique à température ambiante**.

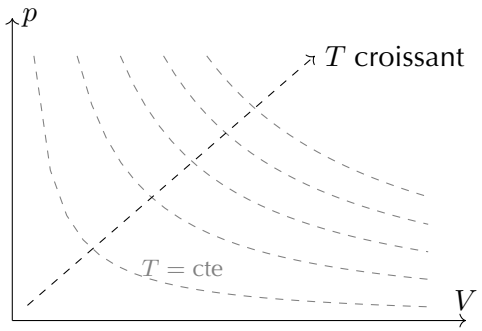
On retiendra que tout gaz (à l'exception de l'hélium à très basse température) peut être convenablement décrit par le modèle du gaz parfait dans un formalisme classique, pour un plage de températures et de pressions à définir pour chaque gaz.

3.2.2 Équation d'état

La pression p, le volume V, la quantité de matière n et la température T d'un gaz parfait sont reliés par l'*équation d'état des gaz parfaits* :

$$\underbrace{\boxed{pV = nRT}}_{\text{version extensive}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\boxed{\frac{p}{\mu} = rT}}_{\text{version intensive}}$$

avec $R \simeq 8,314$ J $\cdot$ K^{-1} $\cdot$ mol^{-1} la constante universelle des gaz parfaits et $r = \frac{R}{M}$ la **constante spécifique du gaz**.



Les courbes **isothermes** ($T =$ cte) sont ainsi des hyperboles dans le diagramme (p, V).

Application 8

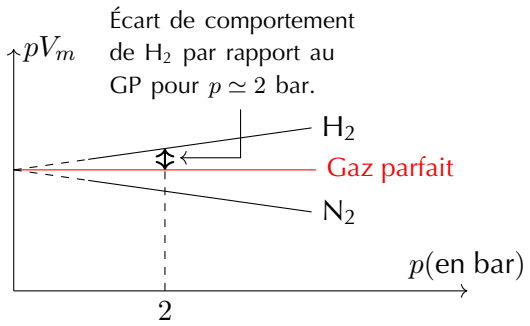
1. Le volume molaire V_m d'un gaz parfait à 0 °C à la pression atmosphérique $p \simeq 1$ bar est $V_m = \frac{RT}{p} \simeq 22,4$ L $\cdot$ mol^{-1} et à 25 °C : $V_m \simeq 24,5$ L $\cdot$ mol^{-1}.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

3.2.3 L'écart à la réalité visualisé dans la représentation d'Amagat

Une isotherme d'Amagat représente le produit pV_m (V_m étant le volume molaire) en fonction de p pour une température T donnée. Cette représentation permet de visualiser les écarts de comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait : pour un gaz parfait, à température T fixée, le produit PV_m est constant et les isothermes sont des droites parallèles à l'axe de la pression p.

Domaine des très basses pressions :



Cette représentation premet de visualiser les écart de comportement au cas idéal du gaz parfait qui est un modèle limite du gaz réel lorsque la pression devient nulle. Dans ce domaine de pression, l'équation d'état d'un fluide réel peut se mettre sous la forme :

$$pV = nRT + \underbrace{A(T)}_{\text{Écart au GP}}\ p$$

Domaine des pressions élevées :

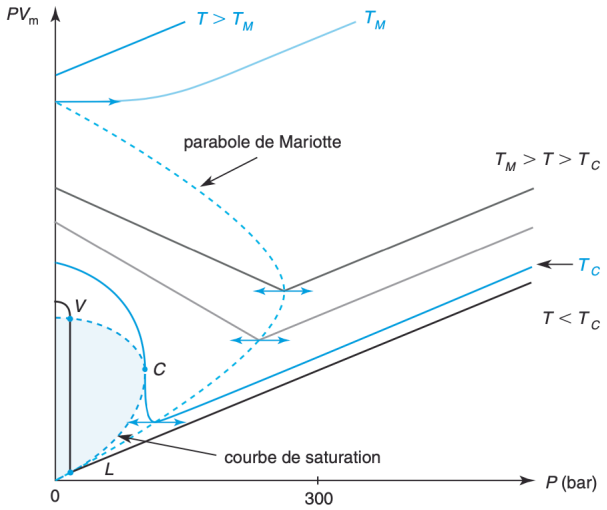


Figure 5 – Diagramme d'Amagat à hautes pressions.

Propriétés des isothermes du corps pur :

- La partie grisée correspond au domaine de coexistence liquide-gaz.
- T_C est la **température critique** où l'isotherme admet une pente verticale en C.
- Si $T < T_M$, l'isotherme présente un minimum du produit PV_m. L'ensemble de ces minima forme la *parabole de Mariotte*. Sur cette parabole, pV_m varie peu et le gaz se comporte comme un gaz parfait.
- Si $T = T_M$, l'isotherme présente un minimum à pression nulle.
- Si $T > T_M$, les isothermes sont des droites parallèles de pentes quasi identiques à celles de la phase liquide.

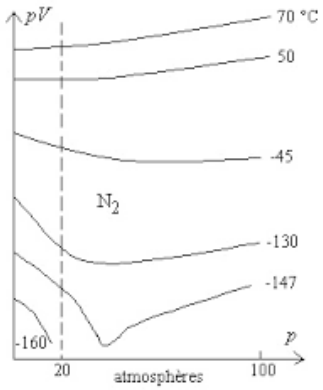


Figure 6 – **Diagramme d'Amagat du diazote** N_2**.** Une isotherme interrompue est le signe d'une liquéfaction du gaz.

3.3 Le modèle du gaz de Van der Waals

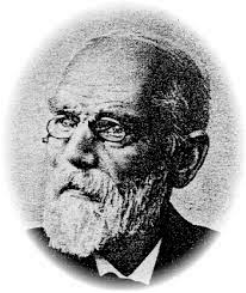
Le modèle du gaz de *Van der Waals* est un modèle simple faisant intervenir deux constantes spécifiques au gaz considéré et permettant de décrire le comportement d'un fluide de manière plus fidèle que le modèle du gaz parfait. Ses travaux « sur l'équation d'état des gaz et des liquides » lui permettent de recevoir le prix Nobel de physique de 1910.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

3.3.1 Équation d'état

L'équation d'état d'un gaz de *Van der Waals* est :

$$\boxed{\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT} \Leftrightarrow p=\frac{nRT}{V-nb}\underbrace{-\frac{n^2a}{V^2}}_{\substack{p_m\leq 0\\ \text{pression}\\ \text{moléculaire}}}$$



avec :

- a le *terme de cohésion* (en Pa $\cdot$ L^2 $\cdot$ mol^{-2}).
- b le *covolume molaire* (en L $\cdot$ mol^{-1}).

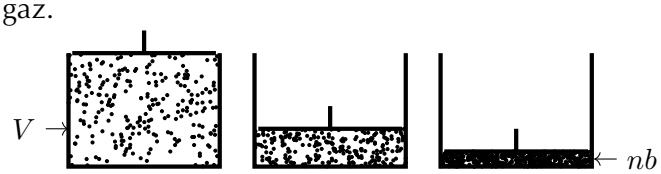
☞ Ces deux termes sont inhérents au gaz étudié, il ne s'agit pas d'un modèle universel censé décrire le comportement de tous les gaz.

Signification du covolume molaire b :

nb représente le volume occupé par l'ensemble des particules comprimées les unes à côté des autres. On peut ainsi en déduire que :

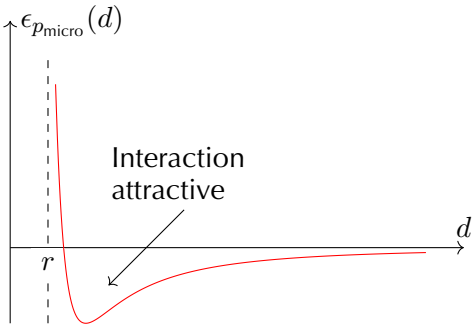
$$\boxed{b=\frac{4}{3}\pi r^3\times\mathcal{N}_A}$$

avec r le rayon des constituants microscopiques du gaz.



Signification du terme de cohésion a :

Les molécules du gaz de Van der Waals peuvent interagir à l'échelle microscopique. Cette interaction attractive est responsable d'une légère chute de pression appelée *pression moléculaire* $p_m=-\frac{n^2a}{V^2}$.



Remarques :

- Pour $b=0$, on a $p_{\text{VdW}}=p_{\text{GP}}+p_m$.
- Si $a=0$, l'équation d'état devient :

$$p(V-nb)=nRT$$

Il s'agit de l'*équation d'état* d'un *gaz de Joule*, qui ne prend pas en compte l'interaction entre les constituants microscopiques du gaz.

3.3.2 Représentation dans le diagramme de Watt-Clapeyron

Le *diagramme de Watt* correspond au diagramme (p,V), celui de *Clapeyron* au diagramme (p,v) ($v=\frac{1}{\mu}$ étant le *volume massique*). Il est possible de représenter les *isothermes d'Andrews* dans l'un de ces deux diagrammes pour le modèle du gaz de Van der Waals.

On peut observer que l'équation d'état de Van der Waals inclut une modélisation bien plus fidèle des observations expérimentales.

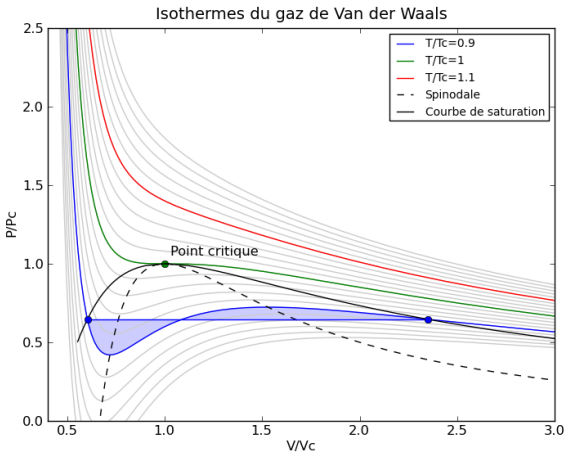


Figure 7 – **Courbe de saturation et courbe spinodale**, d'après le modèle de Van der Waals. ☞

Remarques :

- À faibles pressions (ou volume V élevé devant V_c), on retrouve le comportement d'un gaz parfait avec des *isothermes d'Andrews* analogues à des hyperboles.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

- Il existe un **point critique** C, de coordonnées (V_C, p_C) correspondant à la température T_C au delà de laquelle les courbes $p(V)$ sont strictement décroissantes : il est impossible de dinstinguer le comportement d'un liquide de celui d'un gaz.
- Pour $T < T_C$, il existe un domaine de coexistence liquide-vapeur scindé en deux zones :

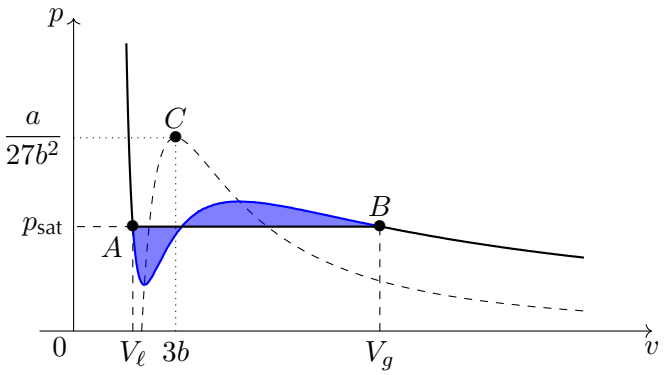
  — Lorsque $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$ (courbe $p(V)$ croissante) : le mélange est mécaniquement instable (effondrement) : il y a un réagencement du système vers un état d'équilibre mécaniquement stable.

  — Lorsque $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \geq 0$ (courbe $p(V)$ décroissante) : le mélange peut être mécaniquement stable mais thermodynamiquement instable (en dessous de la courbe de saturation). À la moindre perturbation (agitation mécanique, impureté), le système évoluera vers un état d'équilibre thermodynamiquement stable.

- Les états d'équilibre stables, pour les isothermes vérifiant $T \leq T_C$ sont obtenus sur les *paliers de Maxwell* définis tels que :

$$\int_{V_\ell}^{V_g} p\mathrm{d}V - p_{\text{sat}}(V_g - V_\ell) = 0 \quad \text{avec} \quad T \leq T_C$$

  V_g est le volume de la *vapeur saturante*, V_ℓ le volume du *liquide saturant* et p_{sat} la *pression de saturation*.
- La courbe séparant les états métastables et les états instables est appelée **courbe spinodale**.



- L'ensemble des points $(V_\ell(T), p(V_\ell))$ pour l'ensemble des températures $T \in [0; T_C]$ forme la **courbe d'ébullition**. L'ensemble des points $(V_g(T), p(V_g))$ pour l'ensemble des températures $T \in [0; T_C]$ forme la **courbe de rosée**. L'ensemble de la courbe d'ébullition et de rosée est appelé la **courbe de saturation**.

3.4 Les phases condensées

Les phases condensées (liquides ou solides) se caractérisent par leur **quasi-incrompressibilité**. Les coefficients thermoélastiques peuvent alors s'écrire :

$$\alpha \simeq \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad \chi_T \simeq -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_p$$

Ainsi, pour tout changement de pression dp et de température dT, le volume d'une phase condensée évolue selon :

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)\mathrm{d}p \simeq V_0\left(\alpha \mathrm{d}T - \chi_T \mathrm{d}p\right)$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

Application 9

Une mole d'eau liquide est caractérisée dans un certain domaine de températures et de pressions autour de l'état 0 où $p_0 \simeq 1$ bar ; $T_0 \simeq 293$ K ; $V_0 \simeq 18 \times 10^{-6}$ m^3, par un coefficient de dilatation isobare $\alpha \simeq 3 \times 10^{-4}$ K et par un coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T \simeq 5 \times 10^{-10}$ Pa^{-1} constants.

1. En différentiant le volume du système, on a :

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)\mathrm{d}p = \alpha V \mathrm{d}T - \chi_T V \mathrm{d}p$$

soit :

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha \mathrm{d}T - \chi_T \mathrm{d}p \Rightarrow \boxed{\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \alpha(T - T_0) - \chi_T(p - p_0)}$$

2. On peut calculer :

$$V = V_0 e^{-\chi_T(p-p_0)} = 17,12 \text{ mL}$$

soit un volume molaire de $V_m \simeq 17,12 \times 10^{-3}$ L $\cdot$ mol^{-1}. Le volume molaire de l'eau est quasi constant pour une très grande variation de pression : l'eau est un fluide **incompressible**.

Une mole d'eau liquide est enfermée dans une bouteille métallique de volume V_0 constant. Par suite d'un incendie, la température passe de $T_0 = 293$ K à $T \simeq 586$ K.

3. La pression p dans le récipient est ainsi :

$$\mathrm{d}p = \frac{\alpha}{\chi_T}\mathrm{d}T \Rightarrow p = p_0 + \frac{\alpha}{\chi_T}(T - T_0) \simeq 1759 \text{ bar}$$

La bouteille risque d'exploser. Dans le cas du gaz parfait, $\alpha = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{p}$, soit : $\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\mathrm{d}T}{T} \Rightarrow p = p_0 \frac{T}{T_0} \simeq 2$ bar. Dans cette situation, la bouteille résiste à la pression.

☞ Lors d'un incendie, une bouteille de gaz pleine de gaz liquide risque d'exploser, alors que le risque est moindre quand elle est vide.

Les valeurs des coefficients thermoélastiques sont $\alpha_{\text{Cu}} \simeq 17 \times 10^{-6}$ K^{-1}, $\chi_{T_{\text{Cu}}} \simeq 1,335 \times 10^{-12}$ Pa^{-1} et $\alpha_{\text{eau}} \simeq 2,6 \times 10^{-4}$ K^{-1}, $\chi_{T_{\text{eau}}} \simeq 5 \times 10^{-10}$ Pa^{-1}. On peut donc écrire, pour une plage de variations $\Delta T \sim 10^3$ K et $\Delta p \sim 10^4$ bar, l'équation d'état d'une phase condensée :

$$\boxed{V \simeq V_0 = \text{cte}}$$

On retiendra qu'une phase condensée est en général incompressible et que son volume est constant. L'équation d'état est ainsi :

$$\underbrace{\boxed{V = V_0 = \text{cte}}}_{\substack{\text{Version} \\ \text{extensive}}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\boxed{\mu = \mu_0 = \text{cte}}}_{\substack{\text{Version} \\ \text{intensive}}}$$

4 Équilibre dans un champ d'énergie potentielle

4.1 Loi de la statique des fluides

Si le système thermodynamique est plongé dans un champ d'énergie potentielle extérieure (e.g. dans le champ de pesanteur), il n'y a plus d'équilibre thermodynamique global du système. Il faut considérer une partie **mésoscopique** du système qui est à **l'équilibre thermodynamique local** avec ses voisins.

En considérant un petit élément de volume $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ soumis à la pesanteur terrestre, on peut réaliser le bilan de forces suivants :

- Action de la pesanteur : $\mathrm{d}^3\overrightarrow{P} = \mu(z)\mathrm{d}\tau\,\overrightarrow{g}$.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

- Action des forces de pression :
  - Dans la direction Ox :

$$[p(x)\mathrm{d}y\mathrm{d}z - p(x+\mathrm{d}x)\mathrm{d}y\mathrm{d}z]\ \overrightarrow{u_x} = -\frac{\partial p}{\partial x}\underbrace{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z}_{\mathrm{d}\tau}\overrightarrow{u_x} = -\frac{\partial p}{\partial x}\mathrm{d}\tau\ \overrightarrow{u_x}$$

  - Dans la direction Oy :

$$[p(y)\mathrm{d}x\mathrm{d}z - p(y+\mathrm{d}y)\mathrm{d}x\mathrm{d}z]\ \overrightarrow{u_y} = -\frac{\partial p}{\partial y}\underbrace{\mathrm{d}y\mathrm{d}x\mathrm{d}z}_{\mathrm{d}\tau}\overrightarrow{u_y} = -\frac{\partial p}{\partial y}\mathrm{d}\tau\ \overrightarrow{u_y}$$

  - Dans la direction Oz :

$$[p(z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y - p(z+\mathrm{d}z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y]\ \overrightarrow{u_z} = -\frac{\partial p}{\partial z}\underbrace{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z}_{\mathrm{d}\tau}\overrightarrow{u_z} = -\frac{\partial p}{\partial z}\mathrm{d}\tau\ \overrightarrow{u_z}$$

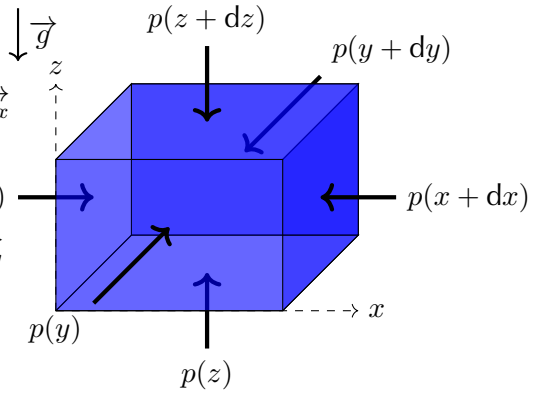


Figure 8 – Bilan des forces de pression sur un volume mésoscopique.

La résultante des forces de pression est :

$$\boxed{\mathrm{d}^3\overrightarrow{F}_\mathrm{p} = -\frac{\partial p}{\partial x}\mathrm{d}\tau\ \overrightarrow{u_x} - \frac{\partial p}{\partial y}\mathrm{d}\tau\ \overrightarrow{u_y} - \frac{\partial p}{\partial z}\mathrm{d}\tau\ \overrightarrow{u_z} = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(p)\,\mathrm{d}\tau}$$

Chaque élément de volume $\mathrm{d}\tau$ est donc soumis à $\mathrm{d}^3\overrightarrow{P}$ et à $\mathrm{d}^3\overrightarrow{F}_\mathrm{p}$. À l'équilibre dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, on a ainsi :

$$\overrightarrow{0} = \mathrm{d}^3\overrightarrow{P} + \mathrm{d}^3\overrightarrow{F}_\mathrm{p} \Rightarrow \boxed{\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(p) = -\mu\,\overrightarrow{g}}$$

Cette relation est nommée *loi de la statique des fluides*.

4.2 Loi du nivellement barométrique : exemple de l'atmosphère isotherme

Une première application de la loi de la statique des fluides consiste à l'appliquer à l'atmosphère, supposée isotherme, pour établir la *loi du nivellement barométrique* : l'évolution de la pression atmosphérique avec l'altitude.

La *loi de la statique des fluides* combinée à l'*équation d'état* des gaz parfaits permet d'écrire :

$$\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,(p) = -\mu\,\overrightarrow{g} \quad \text{et} \quad \frac{p}{\mu} = rT$$

soit :

$$\frac{\partial p}{\partial z}(z) = -\frac{g}{rT}p(z) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mu}{\partial z}(z) = -\frac{g}{rT}\mu(z)$$

Soit :

$$\boxed{p(z) = p_\mathrm{atm}e^{-\frac{g}{rT}z}} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu(z) = \frac{p_\mathrm{atm}}{rT}e^{-\frac{g}{rT}z}}$$

On retiendra que sur une distante caractéristique $L \sim \frac{rT}{g} \sim 10$ km, l'atmosphère est un système thermodynamique qui doit être considéré à l'équilibre thermodynamique **local** (et non **global**) de fait de l'interaction du système avec l'énergie potentielle de pesanteur.

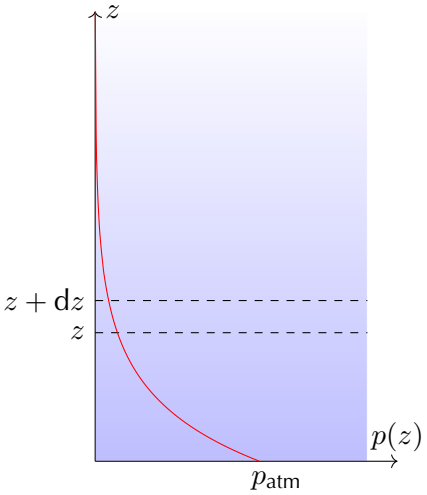


Figure 9 – Décroissance exponentielle de la pression avec l'altitude.

Le facteur $e^{-\frac{g}{rT}z}$ est appelé *facteur de Boltzmann*. En détaillant l'expression de la constante spécifique $r = \frac{R}{M} = \frac{\mathcal{N}_A k_B}{M}$, on peut écrire :

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

$$e^{-\frac{g}{rT}z} = e^{-\frac{\frac{M}{\mathcal{N}_A}gz}{k_B T}}$$

avec $k_B \simeq 1,38 \times 10^{-23}$ J · K^{-1} la *constante de Boltzmann*.

Le *facteur de Boltzmann* est un terme qui permet de relier statistiquement l'état microscopique des particules à l'état global du système pour une température donnée. Son expression est vérifiée expérimentalement pour $N \gg 1$ et T pas trop faible : c'est-à-dire dans le cadre de validité de la description classique de l'état d'un système thermodynamique.

Le facteur de Boltzmann traduit une **compétition** entre l'énergie potentielle de pesanteur $\epsilon_{p_{\text{micro}}} = \frac{M}{\mathcal{N}_A}gz$ de chaque particule (qui a tendance à les ramener au sol) avec une énergie d'agitation thermique $k_B T$ (qui a tendance à expandre le gaz dans tout le volume disponible).

On retiendra que le *facteur de Boltzmann* peut être généralisé pour un système décrit dans un formalisme classique : tout système thermodynamique dont l'énergie mécanique microscopique de ses constituants est ϵ (potentielle ou cinétique) voit ses constituants se répartir statistiquement selon les différentes énergies ϵ possibles selon la probabilité dP :

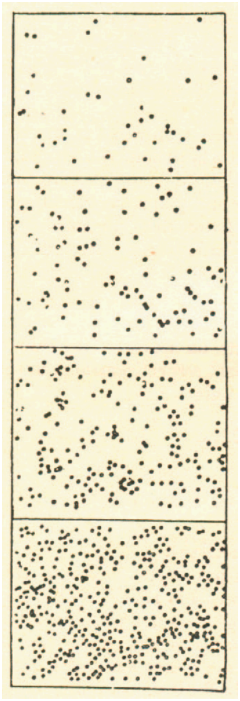
$$\mathrm{d}P(\epsilon) = Ae^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}\mathrm{d}\epsilon$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

Application 10

Au début du XX$^{\text{ème}}$ siècle, Jean Perrin a mesuré le nombre d'Avogadro en introduisant des sphérules (toutes petites sphères) de caoutchouc végétal dans une cuve remplie d'eau maintenue à une température constante T. La cuve est un parallélépipède de base carrée (longueur L selon Ox et Oy) et de hauteur h selon Oz. On note N le nombre total de sphérules introduites.

Données : rayon d'une sphérule $r \simeq 0,212$ μm ; masse volumique des sphérules $\rho = 1,1942$ g $\cdot$ mL^{-1} ; masse volumique de l'eau $\mu \simeq 1,003$ g $\cdot$ mL^{-1} ; $T \simeq 293$ K ; $h \simeq 100$ μm.



1. Chaque sphérule est soumise à son poids et à la poussée d'Archimède qu'elle subit de la part de l'eau.

   a. L'énergie potentielle $\mathcal{E}_p(z)$ de la sphérule est donc la somme des deux énergies potentielles :

   $$\mathcal{E}_p(z) = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\mu)gz + \text{cte} = \alpha z + 0 \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho-\mu)$$

   b. Pour $h \simeq 100$ μm, on calcule $\mathcal{E}_p(h) \simeq 7,5 \times 10^{-21}$ J $\simeq 0,047$ eV.

2. La densité de probabilité de trouver une particule à l'altitude z est ainsi $Ae^{-\frac{\alpha z}{k_B T}}$. On a donc :

   $$\int_0^{+\infty} Ae^{-\frac{\alpha z}{k_B T}}\,\mathrm{d}z = 1$$

   soit :

   $$A = \frac{\alpha}{k_B T}$$

3. La probabilité $\mathrm{d}p(z)$ pour qu'une sphérule soit située dans une tranche de la cuve délimitée par les altitudes z et $z+\mathrm{d}z$, quelle que soit sa vitesse, est donc :

   $$\mathrm{d}p(z) = \frac{\alpha}{k_B T}e^{-\frac{\alpha z}{k_B T}}\mathrm{d}z$$

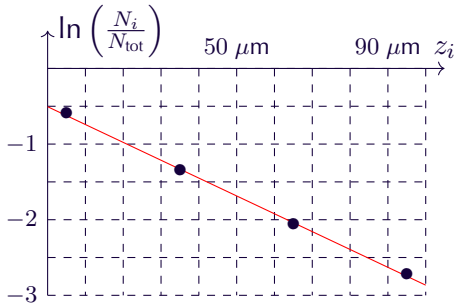
   Le nombre moyen $\mathrm{d}N(z)$ de sphérules située entre z et $z+\mathrm{d}z$ est donc :

   $$\mathrm{d}N(z) = N\frac{\alpha}{k_B T}e^{-\frac{\alpha z}{k_B T}}\mathrm{d}z = \frac{4}{3}N\mathcal{N}_A\frac{\pi r^3(\rho-\mu)}{RT}e^{-\frac{4}{3}\frac{\pi r^3(\rho-\mu)\mathcal{N}_A z}{RT}}\mathrm{d}z$$

4. Jean Perrin a divisé la cuve en tranches de très petite épaisseur e, situées à différentes altitudes z_i qu'il a observé au microscope en prenant des photos de chaque tranche. Il a pu en déduire le nombre moyen N_i de sphérules dans chaque tranche. Ses résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

z_i (en μm)	5	35	65	95
N_i	100	47	23	12

   En traçant $\ln\left(\frac{N_i}{N_{\text{tot}}}\right)$ en fonction de z_i, on obtient la régression ci-contre :

   $$\boxed{\ln\left(\frac{N_i}{N_{\text{tot}}}\right) \simeq -0,0236 z_i - 0,5058}$$

   La pente de la droite permet de remonter à la valeur de la constante d'Avogadro et de Boltzmann :

   $$\frac{\alpha\mathcal{N}_A}{RT} \simeq 0,0236\ \mu\text{m}^{-1} \Rightarrow \boxed{\mathcal{N}_A \simeq 7,68 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} \quad \text{et} \quad \boxed{k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} \simeq 1,08 \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

   On trouve bien un ordre de grandeur correct de la constante d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol^{-1}) et de la constante de Boltzmann ($k_B \simeq 1,38 \times 10^{-23}$ J $\cdot$ K^{-1}).

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

☞ Jean Perrin reçoit le prix Nobel de 1926 pour « ses travaux sur la discontinuité de la matière ».

4.3 Hydrostatique des fluides

Dans le cas des liquides, qui sont des phases condensées incompressibles, la *loi de la statique des fluides* s'écrit simplement :

$$\overrightarrow{\text{grad}}\,(p) = -\mu\,\vec{g} \quad \text{avec} \quad \mu \simeq \mu_0 = \text{cte}$$

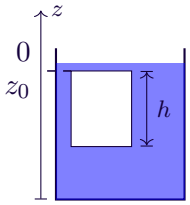
soit :

$$\boxed{p + \mu g z = \text{cte}}$$

Il s'agit de la loi de *l'hydrostatique des fluides*.

Application 11

1. Un solide cylindrique de hauteur h et de section S est immergé dans un liquide, ses faces parallèles sont aux côtes respectives $z_0 < 0$ et $z_0 - h$. La pression dans le fluide évolue suivant les relations suivantes :



$$p(z_0) = p_0 - \mu g z_0 \quad \text{et} \quad p(z_0 - h) = p_0 - \mu g (z_0 - h)$$

L'intégrale des forces pressantes latérales se compense. Verticalement, la résultante des forces de pression est :

$$\vec{F_\text{p}} = -p(z_0)S + p(z_0 - h)S = \mu g h S$$

Il s'agit de la poussée d'Archimède qui s'applique sur le solide.

2. La masse volumique de l'iceberg étant plus faible que celle de l'eau, il flotte, donc la pression s'exerçant sur son sommet est p_0. Le bilan des forces s'écrit :

$$\vec{P} + \vec{F_\text{p}} = \vec{0} \Rightarrow 0 = -\mu_g S h g + \mu S (h - z_0) g \Rightarrow \frac{h - z_0}{h} = \frac{\mu_g}{\mu} \simeq 0,9168$$

91% de l'iceberg est donc immergé.

Données : masse volumique de la glace : $\mu_g \simeq 916,8$ kg $\cdot$ m^{-3}.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/