

Description macroscopique en thermodynamique

En thermodynamique classique, on s'intéresse à des systèmes composés d'un très grand nombre de particules. A l'échelle macroscopique, l'expérience montre qu'on peut mesurer des grandeurs physiques (température, volume, pression, quantité de matière) qui n'ont de sens qu'à cette échelle, et qui suffisent à décrire complètement l'évolution du système.



Ces grandeurs ne jouent aucun rôle en mécanique. Pourtant, leur évolution relative semble obéir à des lois, selon les matériaux considérés. Dans le cas des gaz, il apparaît même qu'à faible pression, ces lois deviennent universelles et ne dépendent plus de la nature des gaz considérés.

Dans ce cours, on va introduire un cadre conceptuel très général (système, variable d'état, fonction d'état, équation d'état) permettant de décrire tout système thermodynamique. En prenant l'exemple des gaz aux faibles pressions, on exhibera, à partir des lois empiriques issues d'expériences historiques, des expressions analytiques pour les coefficients thermoélastiques du gaz parfait, ce qui nous permettra d'induire la loi du gaz parfait.

Olivier Ky Thiệp CHOFFRUT-PHAN

2024-2025

Description macroscopique en thermodynamique

Echange d'énergie lors d'une transformation

Premier principe de la thermodynamique

Deuxième principe de la thermodynamique

Machines dithermes en cycle fermé

Potentiel chimique

Thermodynamique de la réaction chimique

Plan du cours

1. Grandeurs descriptives en thermodynamique
 - 1.A Définitions relatives à un système
 - 1.B Variable et fonction d'état
 - 1.C Grandeurs extensives et intensives
 - 1.D Postulats fondamentaux
2. Comportement thermoélastique des gaz
 - 2.A Diagrammes d'état
 - 2.B Cas des faibles pressions
 - 2.C Coefficients thermoélastiques
 - 2.D Des coefficients empiriques à la variation totale
3. Equations d'état
 - 3.A Définition
 - 3.B Cas du gaz parfait
 - 3.C Cas des gaz réels
 - 3.D Cas des phases condensées

■ Acquis des années antérieures

Collège

Arrêté du 17-7-2020 publié au BO n°31 du 30 juillet 2020

Notions et contenus	Capacités exigibles
Caractériser les différents états de la matière (solide, liquide, gaz)	

Classe de Seconde générale

Arrêté du 17-1-2019 publié au BO spéciale n°1 du 22 janvier 2019

Notions et contenus	Capacités exigibles
Nombre d'entités dans un échantillon	Déterminer la masse d'une entité à partir de sa formule brute et de la masse des atomes qui la composent
Définition de la mole Quantité de matière dans un échantillon	Déterminer le nombre d'entités et la quantité de matière (en mol) d'une espèce dans une masse d'échantillon

Classe de Première / Spécialité Physique-Chimie

arrêté du 17-1-2019 publié au BO spécial n°1 du 22 janvier 2019

Notions et contenus	Capacités exigibles
Echelles de description	Expliquer qualitativement le lien entre les grandeurs macroscopiques de description d'un fluide et le comportement microscopique des entités qui le constituent
Grandeurs macroscopiques de description d'un fluide au repos : masse volumique, pression température Modèle de comportement d'un gaz : loi de Mariotte	Utiliser la loi de Mariotte Tester la loi de Mariotte, par exemple en utilisant un dispositif comportant un microcontrôleur

Classe de Terminale / Spécialité Physique-Chimie

arrêté du 19-7-2019 publiés au BO spécial n°8 du 25 juillet 2019

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du gaz parfait. Masse volumique. Température thermodynamique, pression Equation d'état du gaz parfait	Relier qualitativement les valeurs des grandeurs macroscopiques mesurées aux propriétés du système à l'échelle microscopique Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz. Identifier quelques limites du modèle du gaz parfait

Pré-requis des Ecoles d'ingénieurs (voies universitaires)

Concours Universitaire des Ecoles Centrales

Dominante	Thèmes
Mathématiques	-
Physique	De la dynamique à la thermodynamique

Concours PASS-Ingénieur

Thèmes	Thématiques
Introduction à la thermodynamique	Objet de la thermodynamique Systèmes thermodynamiques. Systèmes fermés, ouverts, isolés. Variables thermodynamiques Fonctions d'état. Equations d'état : le gaz parfait
Gaz réels	Limites du modèle du gaz parfait Exemples de gaz réels

Concours GEI-Univ (Mines)

Thèmes	Thématiques
Thermodynamique	Equations d'état

Description macroscopique en thermodynamique

Formules mathématiques

Fonction d'une variable réelle

$$\text{dérivées : } \left(\frac{1}{x}\right)' = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{1}{x^2} \quad \left(\frac{1}{x^2}\right)' = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x^2}\right) = -\frac{2}{x^3}$$

$$\text{primitives : } \int dx = [x] = x + C \quad \int x^3 dx = \left[\frac{x^4}{4}\right] = \frac{x^4}{4} + C$$

Développements limités

$$(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x \quad \text{lorsque } x \ll 1 \quad \alpha \in \mathbb{R}$$

Notion de différentielle = petite variation infinitésimale

$$\frac{1}{x} = \left(\ln(x)\right)' = \frac{d \ln(x)}{dx} \quad \text{donc} \quad d \ln(x) = \frac{dx}{x}$$

Fonction de plusieurs variables

$$\text{Pour } V(T, p) \text{ la différentielle totale est : } dV = \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T dp + \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p dT$$

$$\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T \text{ est la dérivée partielle de } V(p, T) \text{ par rapport à } p, T \text{ étant fixée}$$

Grandeurs et constantes physiques

$$\text{Constante du gaz parfait : } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Formules physiques

Variables d'état

	grandeur	unité	catégorie	phénomène physique
p	pression	pascals (Pa)	intensive	collision des particules
V	volume	mètre-cube (m ³)	extensive	espace exploré par les particules
T	température	kelvins (K)	intensive	agitation thermique des particules
n	quantité de matière	moles (mol)	extensive	nombre de particules

Grandeurs extensives et intensives

Extensive = proportionnelle à la quantité de matière (V, n , etc.)

Intensive = indépendante de la quantité de matière (T, p , etc.)

Fonctions d'état

fonction d'état = fonction ne dépendant que des variables d'état

Postulats de la thermodynamique classique

(i) L'état thermodynamique d'un système à l'équilibre peut être décrit par un nombre restreint de variables d'état.

(ii) Lors d'une évolution entre 2 états thermodynamiques, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi.

Equation d'état

équation d'état = relation entre les variables d'état

$$f(V, T, p) = 0 \quad (\text{forme implicite}) \iff V = g(T, p) \quad (\text{forme explicite})$$

Coefficients thermoélastiques

$$\text{Coefficient de dilatation isobare : } \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

$$\text{Coefficient de compression isochore : } \beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\text{Coefficient de compressibilité isotherme : } \chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

Lois empiriques sur les gaz réels à faible densité

Loi de Boyle-Mariotte (1662)

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{si } T_1 = T_2 \quad \Leftrightarrow \quad pV = \text{cste} \quad \text{si } T = \text{cste} \quad \Leftrightarrow \quad pV = C(T) \quad \Leftrightarrow \quad \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = -\frac{p}{V}$$

Loi de Charles (1787)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{si } p_1 = p_2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{V}{T} = \text{cste} \quad \text{si } p = \text{cste} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{V}{T} = C(p) \quad \Leftrightarrow \quad \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{V}{T}$$

Loi de Gay-Lussac (1802)

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad \text{si } V_1 = V_2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{T} = \text{cste} \quad \text{si } V = \text{cste} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{T} = C(V) \quad \Leftrightarrow \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{p}{T}$$

Loi d'Avogadro (1811)

$$\text{si } V_1 = V_2, p_1 = p_2 \text{ et } T_1 = T_2 \quad \text{alors} \quad n_1 = n_2$$

Equations d'état particulières

Modèle du gaz parfait

modèle du gaz parfait = comportement universel de tous les gaz réels à faible densité

$$\text{équation d'état du gaz parfait : } pV = nRT$$

induite par les expériences historiques (Clapeyron)

Coefficients thermoélastiques

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

induits par les expériences historiques OU déduits de l'équation d'état

Cas des gaz réels

$$\text{équation d'état des gaz de Van der Waals : } \left(p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - bn) = nRT$$

Cas des phases condensées (liquide, solide)

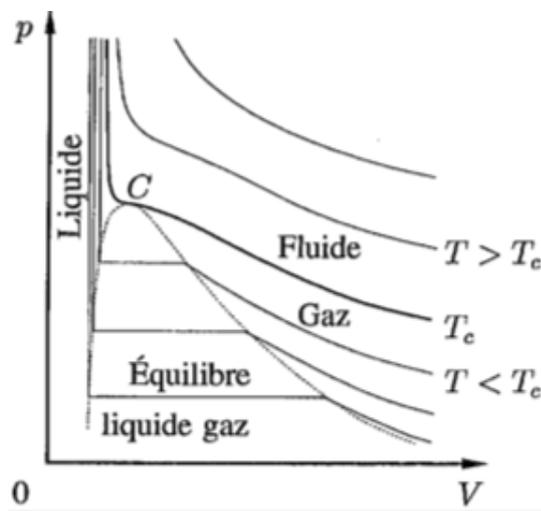
$$\text{incompressibilité des phases condensées : } V(p) = \text{constante} \quad \text{ou} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = 0$$

2. Comportement thermoélastique des gaz

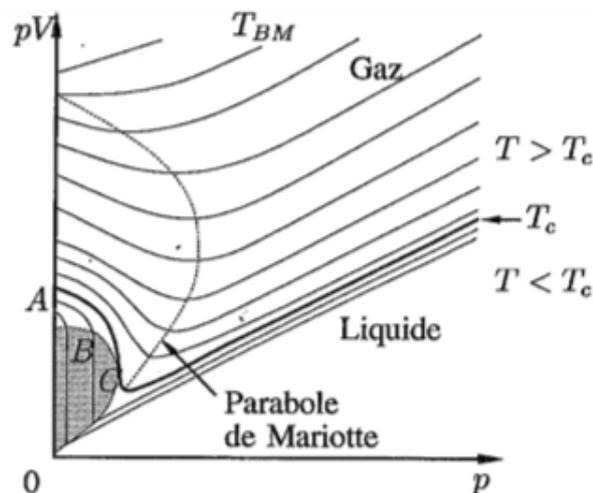
Au XVIII et XIX siècles, les physiciens ont mené des expériences sur des systèmes fermés constitués de gaz, permettant de connaître la variation relative de deux variables d'état, la troisième étant fixée.

2.A Diagrammes d'état

L'une des 3 variables d'état étant fixée, il est commode de représenter les états d'équilibre dans des diagrammes à deux dimensions, appelés diagrammes d'état. On ne fournit ici que 2 exemples de diagrammes d'état.



Dans le **diagramme de Watt** (V en abscisses et p en ordonnées) ci-dessus, ou diagramme $p - V$, on observe des courbes qui représentent des isothermes (T fixée) d'Andrews.



Dans le **diagramme d'Amagat** (V en abscisses et pV en ordonnées) ci-dessus, ou diagramme $pV - V$, on observe des courbes qui représentent des isothermes (T fixée).

On peut distinguer plusieurs zones correspondant à des états physiques différents ; en particulier, les gaz possèdent un domaine d'existence vers les très faibles pressions.

2.B Cas des faibles pressions

Les diagrammes d'état précédents permettent de mettre en évidence qu'à faibles pressions ($p \rightarrow 0$), pour les gaz, des comportements universels (qui ne dépendent pas de la nature du gaz considéré).

Par exemple, on peut rapprocher la loi de Boyle-Mariotte des diagrammes de Watt et d'Amagat.

Dans le diagramme $p - V$ (de Watt), lorsque p devient proche de 0, toutes les courbes, quelles que soient la température et la nature du gaz, tendent vers une hyperbole. **Cela signifie que si $p \rightarrow 0$ alors $p \propto \frac{1}{V}$, la constante de proportionnalité dépendant de la température. Elle est même proportionnelle à la température.**

Dans le diagramme $pV - V$ (d'Amagat), lorsque p devient proche de 0, toutes les courbes, quelles que soient la température et la nature du gaz, tendent vers une droite horizontale. **Cela signifie que si $p \rightarrow 0$ alors $pV \approx \text{cste}$, la constante dépendant de la température. Elle est même proportionnelle à la température.**

Ces constatations conduisent à la loi de Boyle-Mariotte :

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{si} \quad T_1 = T_2$$

On pourrait raisonner de façon similaire pour établir les lois de Charles et de Gay-Lussac, à partir d'autres diagrammes d'état.

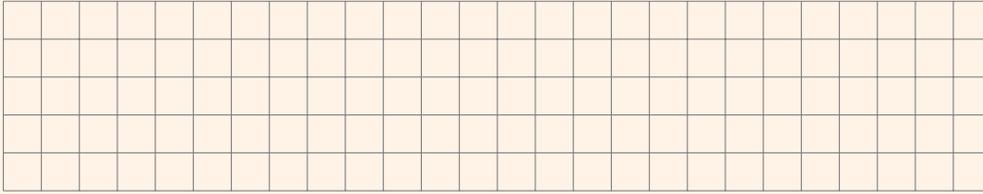
2.C Coefficients thermoélastiques

Les coefficients thermoélastiques sont associés aux transformations particulières du système (pression, température ou volume constant) et expriment les variations relatives de l'une des variables d'état en fonction d'une deuxième variable d'état, la troisième étant fixée.

Du point de vue mathématique, il s'agit donc de quantités liées aux dérivées partielles des variables d'état ; physiquement, il s'agit précisément de "*variations relatives entre deux variables d'état, toutes choses égales par ailleurs pour les autres variables d'état*".

Coefficient de dilation isobare

Encadré 10 : Définition du coefficient α

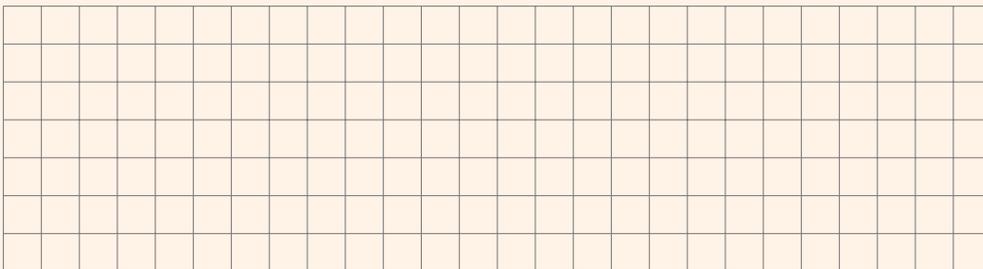


Physiquement, ce coefficient donne la variation relative du volume $\frac{\partial V}{V}$ lorsqu'on augmente la température ∂T , tout en maintenant la pression constante. Cette interprétation fournit une méthode expérimentale pour la mesurer ce coefficient pour n'importe quel système. Ce coefficient est donc lié à la pente en tout point $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ de la courbe $V(T)$ tracée dans le diagramme plan (V, T) , à p fixée.

Ce coefficient est homogène à l'inverse d'une température et s'exprime en K^{-1} .

Pour les gaz à faibles pressions, on exploite la loi de Charles (1787), à $p = \text{cste}$ pour obtenir une relation différentielle.

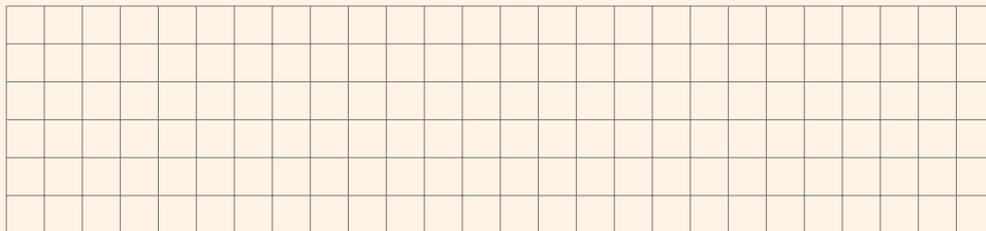
Encadré 11 : Coefficient α et loi de Charles



On divise par V pour obtenir une variation relative et pour rendre intensive ce coefficient.

Coefficient de compression isotherme

Encadré 12 : Définition du coefficient χ_T



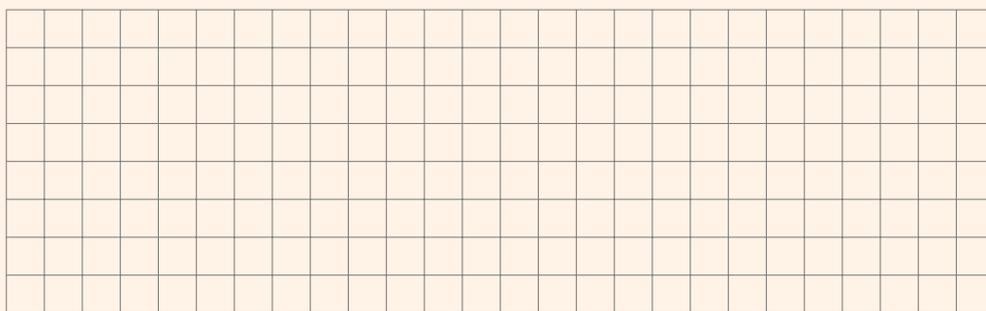
Physiquement, ce coefficient donne la variation relative du volume $\frac{\partial V}{V}$ lorsqu'on augmente la pression ∂p et qu'on maintient la température constante. Cette interprétation fournit une méthode expérimentale pour mesurer ce coefficient pour n'importe quel système.

Ce coefficient est donc lié à la pente en tout point $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$ de la courbe $V(p)$ tracée dans le diagramme plan (V, p) , à T fixée.

Ce coefficient est homogène à l'inverse d'une pression et s'exprime en Pa^{-1} .

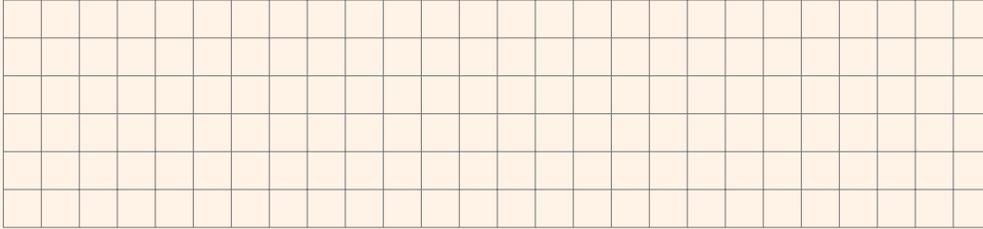
Pour les gaz à faibles pressions, on exploite la loi de Boyle-Mariotte (1662), à $T = \text{cste}$.

Encadré 13 : Coefficient χ_T et loi de Boyle-Mariotte



Coefficient de compression isochore

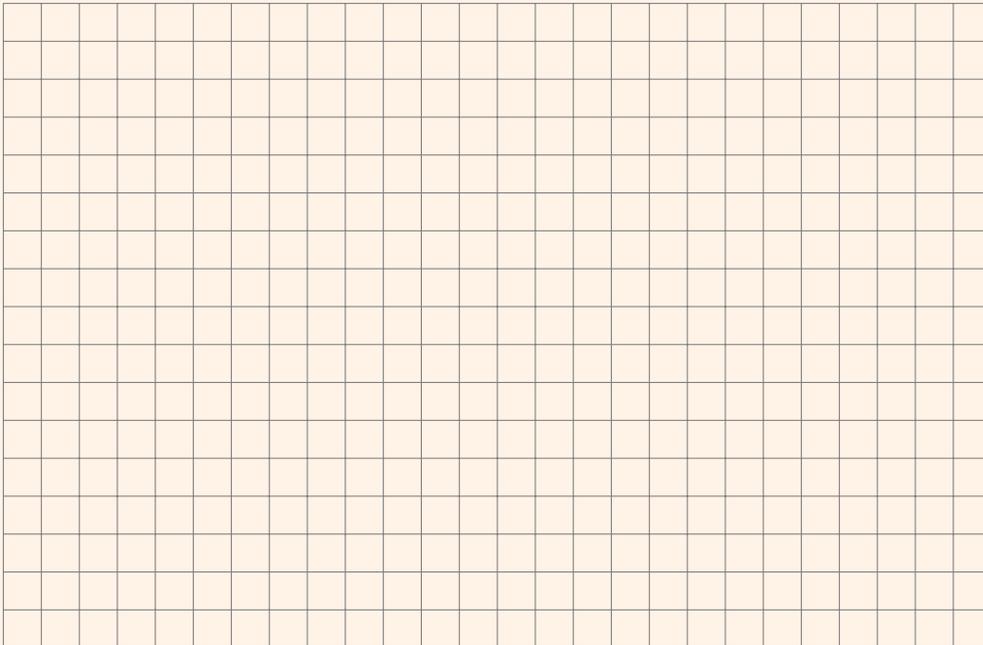
Encadré 14 : Définition du coefficient β



2.D Des coefficients empiriques à la variation totale

Puisque $V(T, p)$ est une fonction d'état, la connaissance des coefficients thermoélastiques α et χ_T permet de remonter à l'expression analytique de la différentielle du volume dV .

Encadré 15 : Exploitation des coefficients thermoélastiques



3. Equations d'état

Les variables d'état d'un système sont *a priori* indépendantes les unes des autres. Cependant, l'expérience permet, selon les matériaux considérés, de dégager certaines relations entre elles.

Dans les deux cas, on parvient à $pV = CT$, ce qui confirme la loi d'Avogadro.

De plus, puisque pV est extensif, CT doit l'être aussi. Puisque T est intensif, C doit être extensif, c'est-à-dire C est *proportionnel* à n . On décide de noter $C = nR$, où R est appelée constante du gaz parfait.

Finalement, on obtient bien la loi établie par Clapeyron : $pV = nRT$.

3.C Cas des gaz réels

Lorsque la densité n'est plus proche de 0, les gaz réels ne suivent plus l'équation d'état du gaz parfait.

Plusieurs équations d'état alternatives ont été proposées et sont encore affinées dans l'industrie aujourd'hui. On utilisera fréquemment l'**équation d'état de Van der Waals** :

$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - bn) = nRT$$

où le terme correctif $a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ apparaît comme une *surpression* et le terme correctif bn a le rôle d'un *volume inaccessible*.

3.D Cas des phases condensées

L'expérience montre que les phases condensées sont faiblement compressibles, c'est-à-dire : $\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T \approx 0$. Par contre, ils peuvent être dilatables : $\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p \neq 0$.

Remarques :

(i) Le moment venu, il faudra distinguer le fluide incompressible au sens de la thermodynamique et le fluide incompressible au sens de la mécanique des fluides. On devra également distinguer fluide incompressible et écoulement incompressible.

(ii) Pour un système fermé (donc de masse constante), la masse volumique s'écrit $\rho = \frac{m}{v}$, donc on a :

$$\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = \left.\frac{\partial\left(\frac{m}{\rho}\right)}{\partial p}\right|_T = m \left.\frac{\partial\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial p}\right|_T = -\frac{m}{\rho^2} \left.\frac{\partial \rho}{\partial p}\right|_T = -\frac{V}{\rho} \left.\frac{\partial \rho}{\partial p}\right|_T$$

et par conséquent :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T = \frac{1}{\rho} \left.\frac{\partial \rho}{\partial p}\right|_T$$

Enoncés des exercices d'entraînement

Exercice 1 : Détermination d'une équation d'état à partir d'une différentielle

Un système matériel est caractérisé par la différentielle :

$$dp = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2a}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{a}{V}\right) dT$$

où a et R sont des constantes. Déterminer son équation d'état $f(p, V, T)$.

Exercice 2 : Détermination d'une équation d'état à partir des coefficients thermoélastiques

Un système matériel a pour coefficients thermoélastiques $\alpha = \frac{3aT^3}{V}$ et $\chi_T = \frac{b}{V}$, où a et b sont des constantes. Déterminer son équation d'état $f(p, T, V)$.

Exercice 3 : Coefficients thermoélastiques du gaz de Van der Waals

Un gaz réel de Van der Waals obéit à l'équation d'état $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ (pour 1 mol), où a et b sont des constantes.

1. Exprimer α et β .
2. Donner leurs développements asymptotiques, lorsque $\frac{1}{V} \rightarrow 0$.
3. Que retrouve-t-on ? Interpréter physiquement.

Exercice 4 : Equation d'état de Van der Waals en coordonnées réduites

Un gaz réel de Van der Waals obéit à l'équation d'état : $\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - bn) = nRT$, où a et b sont des constantes.

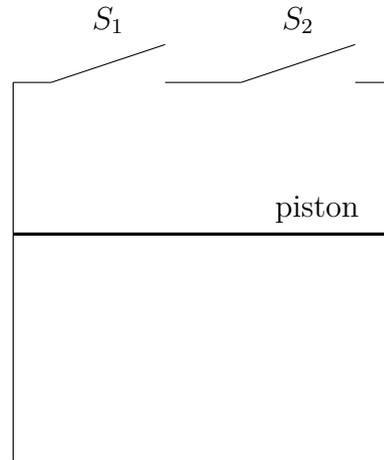
1. On recherche les coordonnées p_c , T_c et V_c du point critique, tel que la courbe représentative de la fonction $p(V)$ admet un point d'inflexion. Ecrire le système de trois équations vérifiées par ces coordonnées.
2. En déduire l'expression de p_c , T_c et V_c .
3. On définit les coordonnées réduites par $p_r = \frac{p}{p_c}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$ et $V_r = \frac{V}{V_c}$. Exprimer l'équation d'état de Van der Waals en coordonnées réduites.
4. Quel est l'intérêt de cette écriture ?

Problème : Etude d'une pompe

On étudie le gonflement d'un pneu de volume $V = 40 \text{ L}$ à partir d'un piston dont le volume est $v = 1 \text{ L}$.

Lors d'un aller, le piston descend, la soupape S_1 (qui relie le pneu au piston) est ouverte et la soupape S_2 (qui relie le piston à l'atmosphère) est fermée.

Lors du retour, le piston remonte, la soupape S_1 est fermée et la soupape S_2 est ouverte.



Le gaz, où qu'il se trouve, est de température supposée constante T_0 tout au long de l'expérience. Le pneu contient initialement de l'air (supposé gaz parfait), à la pression p_0 .

1. Calculer la pression finale p' dans le pneu, après un aller-retour du piston, en notant p la pression initiale.
2. En déduire la pression p_n au bout de n allers-retours.
3. Quelle quantité de matière le pneu contient-il au bout de n allers-retours ?
4. Quel est le nombre N de coups de piston à donner pour amener la pression intérieure à $\frac{p_0}{2}$.

Questions de compréhension et de réflexion

01. Définir la notion de système en thermodynamique.

02. Quelle différence y a-t-il entre la notion de système en mécanique et en thermodynamique ?

03. Définir ce qu'est un système ouvert, un système fermé et un système isolé.

04. Donner un exemple de système fermé qui n'est pas isolé.

05. Qu'est ce que l'Univers en thermodynamique ? En existe-t-il qu'un seul ?

06. Qu'est ce qu'une variable d'état ? une fonction d'état ? une équation d'état ?

07. Quelle relation existe-t-il entre une fonction d'état et une équation d'état ?

08. Donner l'équation d'état du gaz parfait. Pour quel type de gaz est-elle valide ?

09. Donner l'équation d'état de Van der Waals. Pour quel type de gaz est-elle valide ?

10. Quel rapport existe-t-il entre l'équation d'état de Van der Waals et l'équation d'état du gaz parfait.

11. Enoncer les postulats de la thermodynamique.

12. Définir une grandeur extensive et une grandeur intensive.

13. Qu'est ce qu'un coefficient thermoélastique? Quelles sont ses propriétés principales?

14. Avec les 3 variables d'état p , V et T , combien de coefficients thermoélastiques peut-on construire ? Comment ?

15. Définir le coefficient de dilatation isobare. Quel est son sens physique ? Comment le mesure-t-on ? Donner son expression pour un gaz parfait puis pour un gaz de Van der Waals.

16. Définir le coefficient de compression isochore. Quel est son sens physique ? Comment le mesure-t-on ? Donner son expression pour un gaz parfait puis pour un gaz de Van der Waals.

17. Définir le coefficient de compression isotherme. Quel est son sens physique ? Comment le mesure-t-on ? Donner son expression pour un gaz parfait puis pour un gaz de Van der Waals.

18. Montrer comment obtenir une différentielle à partir des coefficients thermoélastiques.

19. Montrer comment obtenir une équation d'état à partir d'une différentielle.

20. Montrer comment obtenir une équation d'état à partir de coefficients thermoélastiques.