

La loi zéro de la thermodynamique

1. Introduction

L'évolution d'un système physique est donnée par la connaissance de ses propriétés en fonction du temps et de sa position dans l'espace. Les coordonnées les plus convenables pour définir ce système sont les coordonnées spatiales x , y , z et le temps t . Ainsi la température du système sera $T=T(x,y,z,t)$. Dans le cas de la thermodynamique, qui étudie les systèmes à l'état d'équilibre, les propriétés d'ensemble sont indépendantes de l'espace et du temps. Les propriétés d'un système thermodynamique dépendent seulement des propriétés globales du milieu où se situe le système. Cependant, les propriétés sont interdépendantes. Par exemple, pour un système fermé constitué d'une substance pure, on vérifie expérimentalement qu'il suffit de connaître deux de ces variables d'état pour connaître toutes les autres.

De l'ensemble de variables possibles pour bien caractériser l'état du système, nous avons intérêt à choisir des variables mesurables et contrôlables. Le choix judicieux est celui de la température, du volume et de la pression. Nous aurons alors la possibilité d'exprimer une de ces variables en fonctions des deux autres : $V(T,p)$; $T(p,V)$; $p(T,V)$. Pour déterminer la dépendance entre les variables d'ensemble d'un système on a recourt à la méthode expérimentale. Par exemple on étudie V en fonction de T en maintenant la pression p constante. Le graphique présenté à la Figure 1 a été obtenu en laboratoire en maintenant la pression constante et en variant, de manière contrôlée et systématique, la température d'une substance. Ainsi, dans ce cas-ci, la variation du volume de la substance à pression constante est directement proportionnelle à la température.

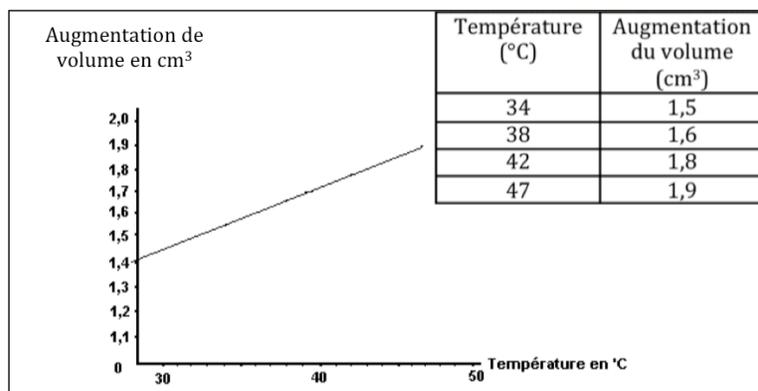


Figure 1 : Variation du volume d'une substance en fonction de la température à pression constante (isobare).

2. Les outils mathématiques

La mathématique est le langage des sciences. Toutes les sciences ont besoin d'utiliser certaines connaissances de ce langage et la thermodynamique n'y fait pas exception. L'étude des systèmes thermodynamiques fait appel aux calculs différentiel et intégral. En effet, les dérivées, les intégrales et les équations différentielles sont les outils mathématiques qui nous permettent de déterminer le nouvel état d'équilibre d'un système qui a été perturbé par des échanges avec l'extérieur ou par un relâchement d'une ou plusieurs contraintes internes.

Les fonctions rencontrées sont des fonctions de plusieurs variables (au moins deux) :

$$f(x, y), \text{ avec } f, x, y \in \mathbb{R} \text{ (domaine des nombre réels)}$$

où x et y représentent les deux variables indépendantes qui établissent l'état de la fonction f . Par exemple, le volume d'une substance pure est fonction de la pression et de la température : $V = V(p, T)$. La variation du volume relativement à la température peut être estimée à l'aide de la dérivée de V par rapport à T en considérant que la pression est constante (conforme à la Figure 1). On appelle cette dérivée une dérivée partielle et elle s'exprime en utilisant le symbole « ∂ » au lieu de « d ». Pour connaître la variation totale de V (dV), quand la température et la pression varient, il faut considérer les variations de pression (dp) et de température (dT).

D'autre part, il arrive que la fonction ne dépend que d'une seule variable indépendante : $f(x)$. Par exemple, dans un gaz parfait, l'énergie interne massique, $u = U/m$, où U est l'énergie interne et m est la masse du système, n'est fonction que de la température : $u = f(T)$. Dans ce cas, la variation de l'énergie interne du gaz parfait ne dépend que des variations de la température. Elle peut être estimée à l'aide de la dérivée ordinaire de u par rapport à T :

$$\frac{du}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{u(T + \Delta T) - u(T)}{\Delta T}$$

Les dérivées partielles

Considérons maintenant une fonction à deux variables $f(x, y)$. La variation de $f(x, y)$ par rapport à x lorsque y est maintenue constant est la dérivée partielle de f en fonction de x :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta f}{\Delta x} \right)_{y=cst} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

Cette relation est illustrée à la Figure 2 en considérant que $f = z$. Comme mentionné plus haut, le symbole ∂ représente la différentielle partielle, et le symbole d représente la différentielle totale.

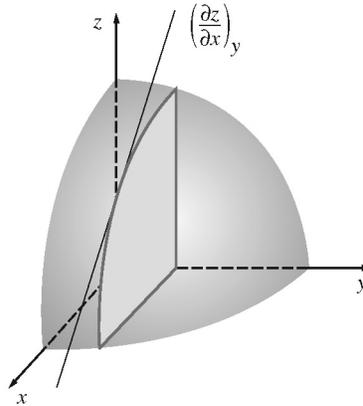


Figure 2 : Représentation géométrique de la dérivée partielle $(\partial z / \partial x)_y$

On obtient la différentielle totale de la fonction $f(x, y)$ en appliquant la définition de dérivée partielle aux deux variables indépendantes :

$$\Delta f(x, y) = f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y)$$

$$\Delta f(x, y) = f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y) + f(x, y + \Delta y) - f(x, y)$$

Soit,

$$\Delta f(x, y) = \frac{f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)}{\Delta x} \Delta x + \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \Delta y$$

À la limite $\Delta x \rightarrow 0$ et $\Delta y \rightarrow 0$, on obtient l'expression de la différentielle de la fonction $f(x, y)$

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Exemple 1.

Soit $f(x, y) = xy$. La différentielle de cette fonction est :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

$$df = ydx + xdy$$

Fin de l'exemple 1**Exemple 2.**

Nous savons que le volume d'une mole d'une substance pure dépend de la pression et de la température, $V(p, T)$. La variation du volume est donnée par la différentielle de cette fonction :

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

Fin de l'exemple 2

D'autre part, la connaissance des dérivées partielles d'une fonction nous informe sur la nature de cette fonction. Pour connaître la variation du volume il faut deux informations :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \text{ et } \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

En laboratoire nous pouvons déterminer :

1. $(dV(T, p))_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$, en fixant p , et on fait varier la température, puis on enregistre la variation de volume (procédé isobare, $dp = 0$).
2. $(dV(T, p))_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$ en fixant T , et on fait varier la pression, puis on enregistre la variation de volume (procédé isotherme, $dT = 0$).

Si la fonction dépend de trois variables, nous avons besoin de 3 informations pour la caractériser. Soit la fonction $f(V, T, p) = 0$. Sa différentielle est :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,V} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_{T,V} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T,p} dV$$

Les quantités $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}$, $\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,V}$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}$ sont déterminées expérimentalement en contrôlant les valeurs de T , p et V .

Différentielles exactes

Une fonction différentielle df est exacte s'il existe une fonction f telle que

$$\int_{initial}^{final} df = f(final) - f(initial)$$

est indépendant du chemin d'intégration de l'état initial à l'état final. En thermodynamique, quand une différentielle df est exacte, la fonction f est une fonction d'état du système. Par exemple, les fonctions thermodynamiques d'énergie interne U , d'enthalpie H et d'entropie S sont des fonctions d'état (leur valeur ne dépend que de l'état du système et non du type de la transformation). Généralement ni le travail W ni la chaleur Q ne sont des fonctions d'état.

Mathématiquement on peut savoir si une fonction est exacte en utilisant des doubles dérivées de la fonction, c'est-à-dire, des dérivées de dérivées :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_y ; \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_x$$

Ou des dérivées croisées :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y ; \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x$$

Si une f est une fonction de deux variables x , y et $\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x$ on

dit que la différentielle df est **exacte**. Une fonction à trois variables $f(x, y, z)$ aura une différentielle exacte si :

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \right)_{x,z}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \right)_{x,y}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} \right)_{x,y}$$

Exemple 3.

Prouvez que la fonction $f(x, y, z) = x^2y + y^2 + xz$ est une différentielle exacte :

Commençons par calculer les dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} = 2xy + z; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} = x^2 + 2y; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} = x.$$

Vérifions si les conditions mathématiques s'appliquent :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} \right)_{y,z} &= 2x \\ \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \right)_{x,z} &= 2x \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \right)_{x,z}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} \right)_{y,z} &= 1 \\ \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \right)_{x,y} &= 1 \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \right)_{x,y}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} \right)_{x,z} &= 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} \right)_{x,y} &= 0 \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} \right)_{x,y}$$

La différentielle de la fonction est exacte.

Fin de l'exemple 3

3. États et variables d'état

Pour décrire l'état d'un système macroscopique on remplace les coordonnées (position et vitesse) des N particules microscopiques du système macroscopique par un nombre beaucoup plus petit de paramètres. Ces paramètres sont appelés des **variables d'état**. La température, la pression, le volume et la quantité de matière sont les variables d'état les plus couramment utilisées.

C'est encore une fois l'observation qui détermine quelle(s) variable(s) et combien de ces dernières sont requises pour définir de façon unique l'état du système. Considérons par exemple un fluide homogène à l'équilibre avec une température T définie et occupant un volume V déterminé. On observe alors qu'il exerce une pression p uniforme en tous points de la surface qui l'entoure. Pour une masse de **fluide homogène en équilibre**, p , V , et T sont des variables d'état. En interagissant avec ce système, nous pouvons l'amener d'un état d'équilibre (p_1, V_1, T_1) à une suite d'autres états d'équilibre distincts (p_2, V_2, T_2) , (p_3, V_3, T_3) , etc... On observe alors que l'ensemble des (p_i, V_i, T_i) caractérise divers états d'équilibre possibles pour que le système puisse satisfaire une relation du type :

$$F(p, V, T) = 0$$

On appelle cette relation **l'équation des états d'équilibre du système**. Pour le fluide homogène, cette équation d'état nous révèle que pour caractériser entièrement un système homogène en équilibre, il est suffisant d'effectuer la mesure de deux quantités seulement, la troisième étant déterminée par l'équation des états d'équilibre à laquelle nous nous référerons, à l'avenir, par l'appellation abrégée « équation d'état ». On appelle **l'équation d'état** d'un système une équation qui relie les différentes variables d'état à l'équilibre thermodynamique.

Une équation d'état bien connue est celle qui représente les états d'équilibre d'un gaz parfait $pV = nRT$ où p est la pression en pascals, T la température en kelvins, n le nombre de moles et R la constante universelle des gaz parfaits. Cependant, il n'est pas toujours possible de trouver une équation d'état pour chaque substance. Une fonction implicite de type $F(p, V, T) = 0$ obéit à certaines relations mathématiques qui vont permettre aux scientifiques de caractériser cette fonction :

- La relation de réciprocité $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$
- La relation cyclique applicable à une fonction à trois variables $f(x, y, z) = 0$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

où x, y, z peuvent prendre les valeurs V, p, T .

De $F(p, V, T) = 0$, on peut déduire que le volume est fonction de la température et de la pression $V(T, p)$. Alors :

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

Dans le cas d'une transformation isochore (à volume constant) $dV = 0$:

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (dT)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (dp)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (dT)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (dp)_V$$

Cette équation peut être réarrangée pour obtenir :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{(dp)_V}{(dT)_V} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

Et, puisque $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$, la **relation cyclique** prend la forme :

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

Cette relation est très importante en thermodynamique.

4. Les coefficients thermoélastiques

Les **coefficients thermoélastiques** s'introduisent naturellement lorsqu'on étudie expérimentalement le comportement des matériaux homogènes.

- Le **coefficient de dilatation volumique** ou **isobare** la quantité suivante :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \text{ unité : K}^{-1}$$

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de température à pression constante. Il traduit la variation relative du volume sous l'action d'une élévation de température dT : $(dV/V)_p = \alpha(dT)_p$. Ainsi défini, α est indépendant de la quantité de matière, ce qui permet de répertorier ses valeurs dans des tables numériques pour différentes températures.

- Le **coefficient d'augmentation relative de pression isochore** est défini par :

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

L'accroissement relatif de la pression à volume constant s'exprime par $(dp/p)_V = \beta(dT)_V$.

- Le **coefficient de compressibilité isotherme** est la quantité suivante :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \text{ unité : Pa}^{-1}$$

Ce coefficient permet d'accéder à la variation relative de volume $(dV/V)_T = -\kappa_T(dp)_T$ sous l'effet d'une petite variation de pression dp à température constante. Ce coefficient est assez petit et s'exprime en Pa^{-1} . On constate empiriquement que ces divers coefficients thermodynamiques sont eux-mêmes des fonctions de p , V , T . Si l'on connaît l'équation d'état du système, ils peuvent être directement calculés. À l'inverse, si on les connaît, on peut également déterminer l'équation d'état.

Le seul fait d'avoir la fonction d'état du fluide homogène de la forme $F(p, V, T) = 0$ est suffisant pour montrer que les trois coefficients α , κ_T et β sont reliés entre eux (ne sont pas indépendants). Si $F(p, V, T) = 0$ alors :

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

Donc, d'après les définitions de α , κ_T et β , il faut que :

$$\beta p \cdot \frac{1}{\alpha V} \cdot (-) \kappa_T V = -1 \Rightarrow \alpha = p \beta \kappa_T$$

5. Équation d'état d'un gaz parfait

On appelle un **gaz parfait** un gaz dans lequel les forces d'interactions intermoléculaires sont absentes. Avec une précision suffisante, les gaz sont admis parfaits si leurs états sont considérés loin du domaine des transformations de phase.

Les gaz parfaits obéissent aux lois suivantes:

- 1) **Loi de Boyle-Mariotte** : à température et à masse constantes, le produit de la pression par le volume du gaz est constant :

$$pV = \text{const.}$$

- 2) **Loi de Gay-Lussac** : à pression constante, le volume d'une masse de gaz donnée est proportionnel à sa température absolue :

$$V = kV_0 T = V_0 \frac{T}{T_0}$$

où V_0 est le volume du gaz à $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $k = 1/T_0 = \alpha$ est le coefficient de dilatation volumétrique à pression constante.

- 3) **Loi de Charles** : à volume constant, la pression d'une masse de gaz donnée est proportionnelle à sa température absolue:

$$p = \frac{p_0}{T_0} T$$

où p_0 est la pression du gaz à $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

- 4) **Loi d'Avogadro** : les volumes égaux de tous les gaz parfaits pris dans les mêmes conditions de pression et de température renferment un même nombre de molécules ou, à mêmes pressions et températures, les molécules grammes de différents gaz parfaits occupent un même volume.

Ainsi dans des conditions normales :

$$T = 0^{\circ}\text{C} \text{ et } p = 101325 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

les molécules grammes de tous les gaz parfaits occupent le volume :

$$V_{\text{molécule}} = 22,414 \text{ L}$$

- 5) L'équation d'état d'un gaz parfait est de la forme:

$$pV = nRT$$

où p , V , T et n sont respectivement la pression, le volume, la température absolue et le nombre de moles. R est la constante universelle des gaz numériquement égale au travail effectué par une mole de gaz parfait lorsqu'on la réchauffe à pression constante de 1 degré:

$$\begin{aligned} R &= 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmole} \cdot \text{degré}} = 0,0821 \frac{1 \cdot \text{atm}}{\text{mole} \cdot \text{degré}} \\ &= 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mole} \cdot \text{degré}} = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot \text{degré}} \end{aligned}$$

La masse de n molécules d'un gaz est $m = n \cdot M$ où M est la masse molaire du gaz. L'équation d'état des gaz parfaits peut alors s'écrire:

$$\begin{aligned} pV &= \frac{m}{M} RT = m \frac{R}{M} T = mR_x T \\ p \frac{V}{m} &= R_x T \\ pv &= R_x T \end{aligned}$$

où R_x est la **constante spécifique du gaz** x dépendant du poids moléculaire du gaz, $v = V/m = 1/\rho$ est le volume spécifique ou massique du gaz et ρ est la masse volumique (densité). L'équation $pv = R_x T$ est appelée **Mendeleïev-Clapeyron**.

Exemple 4. L'équation d'état d'un gaz parfait est $pV = nRT$. Déterminez les coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait.

Coefficient de dilatation isobare ($dp = 0$)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\alpha = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$

Fin de l'exemple 4

6. La loi zéro : le concept de température

Le concept de **température** est propre à la thermodynamique. Il correspond à l'impression subjective transmise par nos sens lorsqu'on qualifie un corps de « chaud » ou de « froid », comme la force correspond à l'impression subjective ressentie lorsqu'on exerce un effort musculaire. Expérimentalement, lorsqu'un système est en équilibre thermodynamique, i.e. lorsqu'aucune variation de ses propriétés macroscopiques n'est observée pendant un intervalle de temps appréciable, on observe également que le système possède la même température partout. Ceci est un fait empirique. Par exemple, si on déplace un thermomètre dans différentes régions d'un récipient rempli d'eau, la colonne de mercure ne modifie pas sa hauteur. D'autre part, lorsque deux systèmes sont en contact suffisamment longtemps, on observe qu'ils atteignent la même température finale. On conclut donc que les deux systèmes en contact l'un avec l'autre sont en équilibre si leurs températures sont égales. Ces observations nous amène à formuler un premier principe général.

Énoncé du principe zéro

Il existe une propriété scalaire universelle appelée température, T , caractéristique de l'état d'équilibre de tout système thermodynamique. L'égalité des températures des deux systèmes en contact l'un avec l'autre est une condition nécessaire pour que ceux-ci soient en équilibre.

C'est en s'appuyant sur cette loi que l'on peut mesurer la température d'un système A en ayant recours à un système de référence B (le thermomètre) que l'on maintient en contact avec le premier jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Si A est en contact avec B et que le système A+B est en équilibre thermique, et si B et C sont en contact et en équilibre thermique, alors C et A sont aussi en équilibre thermique. Tous les systèmes qui sont en équilibre thermique avec le système C sont dits à la même température. La mécanique statistique donne un sens clair à la température d'un corps : c'est, à une constante multiplicative près, l'énergie cinétique moyenne des particules qui constituent le système.

Exercices

Grandeurs et dimensions physiques

Le système d'unités utilisé dans ce cours est le système international d'unités (SI), adopté en 1960 à l'occasion de la onzième Conférence générale des poids et mesures.

1) Unités principales du système international (SI) :

1. Longueur : mètre (m)
2. Masse : kilogramme (kg)
3. Temps : seconde (s)
4. Température : kelvin (K)
5. Courant électrique : ampère (A)
6. Intensité lumineuse : candela (cd)
7. Quantité de matière : mole (mol)

2) Échelle de correspondance entre les unités du SI (conversions d'unités) :

Outre les correspondances entre les unités du SI (préfixes) qui seront exposés au tableau 1.1, certaines autres équivalences sont bonnes à savoir, en voici quelques-unes :

$$\text{lbs en kg} \rightarrow 1 \text{ lbs} = 0,454 \text{ kg} = 454 \text{ g} \text{ ou } 1 \text{ kg} = 2,2046 \text{ lbs}$$

$$^{\circ}\text{F en } ^{\circ}\text{C} \rightarrow T(\text{en } ^{\circ}\text{C}) = 5/9 [T(\text{en } ^{\circ}\text{F}) - 32]$$

$$^{\circ}\text{C en K} \rightarrow T(\text{en K}) = T(\text{en } ^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Exercice 1

La température normale du corps humain est de 37°C . Quelle est cette température en kelvins? En Fahrenheit?

Exercice 2

Un système voit sa température monter de 15°C pendant une évolution. Quelle est l'augmentation de température en Kelvins?

Tableau 1 : Préfixes multiplicatifs du SI

PRÉFIXE	symbole	valeur numérique	notation exponentielle	exemple
Giga	G	1 000 000	10^9	1 GeV = 10^9 eV
Méga	M	1 000 000	10^6	1 MHz = 10^6 Hz
kilo	k	1 000	10^3	1 km = 1000 m
hecto	h	100	10^2	1 hL = 100 L
déca	da	10	10^1	1 (da)m ² = 10 m ²
---	---	1	10^0	---
déci	d	0,1	10^{-1}	1 dL = 100 mL
centi	c	0,01	10^{-2}	1 cm = 0,01 m
milli	m	0,001	10^{-3}	1 mg = 0,001 g
micro	μ	0,000 001	10^{-6}	1 μg = 0,001 mg
nano	n	0,000 000 001	10^{-9}	1 nm = 10^{-9} m

Note : Une observation quantitative est donc la mesure d'une propriété de la matière ; elle est constituée d'une valeur numérique et doit toujours être accompagnée de ses unités. Dans les calculs, on doit indiquer les unités des mesures à chaque étape du calcul. Ceci montre la démarche utilisée et permet également de vérifier que le résultat final a bien les unités attendues. Il serait incorrect d'obtenir des kg^2/m^3 pour une masse volumique, qui doit être en kg/m^3 . Ceci indique qu'une étape du calcul est erronée.

3) Propriétés de la matière (unités de mesure) :

Tableau 2 : unités de mesure des principales propriétés de la matière

propriété	symbole	définition	unités	exemples
Masse	m	Quantité de matière	kg g*	1 kg = 1000 g 1 g = 1000 mg
Volume	V	Volume	m ³ L* cm ³ * mL*	1 m ³ = 1000 L 1 L = 1000 cm ³ 1 mL = 1 cm ³
Masse volumique	ρ	Densité = m / V	kg / m ³ g / cm ³	1 g / cm ³ = 1000 kg / m ³
Force	F	Masse x accélération	N (Newton)	1 N = 1 kg m / s ²
Pression	p	Force qu'exerce par unité de surface	Pa (Pascal) kPa* mb** hPa**	101,325 kPa = 760 mm Hg 1 torr = 1 mm Hg 1 atm = 101,325 kPa 1 mb = 100 Pa

Température	T	Agitation moyenne des molécules d'un corps	K (Kelvin) °C	$K = °C + 273,15$
Mole	mol	Lot de $6,022 \times 10^{23}$ particules	mol	---
Chaleur spécifique	c	Énergie requise pour élever la température d'un corps de masse unitaire de 1 °C	J / kg °C J / g °C *	1 cal = 4,185 J 1 kJ = 1000 J

* unités utilisées par les chimistes ; **unités utilisées par les météorologistes

4) Cohérence des unités

Exercice 3

Alors qu'il résout un problème, un étudiant pose par inadvertance l'équation

$$E \text{ (kJ)} = 25 \text{ (kJ)} + 7 \text{ (kJ/kg)}$$

où E est l'énergie totale exprimée en kJ.

- Quelle est l'erreur?
- Identifiez une cause plausible de cette erreur.

Les systèmes, les variables thermodynamiques, les états et les processus

Exercice 4

- Vous faites l'analyse énergétique du métabolisme du corps humain. Comment définiriez-vous ce système? S'agit-il d'un système ouvert ou fermé?
- Comment définiriez-vous le système qui détermine les rejets de gaz carbonique d'une voiture?
- Comment définiriez-vous le système qui détermine l'augmentation de la température d'un lac dont l'eau est utilisée pour refroidir le condenseur d'une centrale thermique?
- Quelle est la différence entre une variable thermodynamique intensive et une variable thermodynamique extensive? Donner quelques exemples de chacune de ces variables.
- Comment décrierez-vous l'état de l'air dans l'atmosphère? Quelle évolution l'air subit-il entre un matin frais et un après-midi chaud?

Calcul différentiel

Exercice 5

Trouver une expression qui nous donne la pression au centre de la Terre en fonction de l'accélération de la gravité à la surface, g_0 , du rayon de la Terre R_T et de la masse volumique (ou densité) ρ , en supposant que celle-ci ne varie pas avec la profondeur. Application numérique : $R_T = 6371$ km, $g_0 = 9,81$ m/s².

Note : l'accélération de la gravité à la distance r du centre de la Terre est

$$g(r) = \frac{Gm(r)}{r^2} \text{ où } m(r) \text{ est la masse à l'intérieure de la sphère de rayon } r, \text{ c'est-à-dire}$$

dire $m(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, et $G = 6.67 \times 10^{-11}$ kg⁻¹m³s⁻² est la constante gravitationnelle.

On suppose que la densité des roches est de $\rho = 3000$ kg/m³.

Exercice 6

La fonction d'énergie interne d'un gaz de photons est $U = aT^4V$ où a est une constante, T la température en K et V le volume en m³.

- Quelles sont les unités de la constante a ?
- Déterminez la différentielle de l'énergie (dU).
- Que signifie la grandeur dU ?
- Calculez l'erreur relative dans la détermination de l'énergie interne d'un gaz de photons associée aux erreurs de mesure dans la température et dans le volume, respectivement égales à dT et dV .

Les formes d'énergie**Exercice 7**

- Soit une falaise au bord de la mer. Un rocher s'en détache, tombe à l'eau puis se retrouve au fond de la mer. Décrivez les transformations d'énergie qui ont eu lieu.
- Quelle est la différence entre la forme microscopique et la forme macroscopique de l'énergie?
- Sous quelles formes l'énergie peut-elle traverser les frontières d'un système fermé?
- Dans quelles circonstances l'énergie traversant les frontières d'un système fermé est de la chaleur? Dans quelles circonstances est-elle du travail?

Exercice 8

On considère un système qui échange de l'énergie avec l'extérieur. On a représenté sur le schéma ci-contre ces transferts. On donne $|W| = 120$ J, $|Q1| = 100$ J et $|Q2| = 200$ J.

1. Quelles sont les causes possibles d'une variation de l'énergie interne d'un système?
2. Préciser les signes des transferts d'énergie W , Q_1 et Q_2 . Justifier la réponse.
3. Quelle est la variation de l'énergie interne du système ?

Calcul différentiel : Différentielles exactes versus non exactes. Calcul différentiel versus différences finies.

Exercice 9

La fonction d'énergie interne d'un gaz de photons est $U=aT^4V$ où a est une constante, T la température en K et V le volume en m^3 . Prouvez que l'énergie interne d'un gaz de photons est une fonction d'état.

Exercice 10

Considérez une mole d'un gaz idéal dont l'équation d'état est

$pV_m = RT$ où p est la pression, V_m le volume molaire, T la température et R la constante universelle des gaz parfaits.

- a) Dans l'équation d'état d'un gaz idéal ci-dessus, quelles sont les variables thermodynamiques :
 - i. Extensives (aucune)
 - ii. Intensives (p , V_m et T)
- b) Prouvez que dV_m est une différentielle exacte;
- c) Prouvez que $\delta w_m = -pdV_m$ n'est pas une différentielle exacte.

Les coefficients thermoélastiques. Définition de travail

Exercice 11

En utilisant la relation cyclique et la définition des coefficients thermoélastiques, prouvez que ceux-ci ne sont pas indépendants en trouvant la relation qui les relie.

Exercice 12

Un bloc de cuivre de volume $V = 20 \text{ cm}^3$ est initialement sous la pression $p = 1,013 \text{ bar}$ à la température $T = 295 \text{ K}$. Les variations envisagées seront considérées comme des petites variations.

- 1) On porte sa température à $T' = 295,5 \text{ K}$, par un processus isobare. Déterminer l'augmentation de volume correspondante.
- 2) À partir de l'état initial, on élève la pression de $0,050 \text{ bar}$ à température constante. Déterminer la variation de volume correspondante.
- 3) Puisque les variations sont petites, déterminez les variations 1) et 2) en utilisant les différences finies et comparez vos résultats avec ceux obtenus en 1) et 2).

Données : pour le cuivre, le coefficient de dilatation volumique isobare est $\alpha = 4,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; et le coefficient de compressibilité isotherme est $\kappa_T = 7,2 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.