

Chapitre 1 : Systèmes thermodynamiques à l'équilibre

LE COURS

| | | |
|----------|--|----|
| A | Description d'un système thermodynamique | |
| A.1 | Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ? | 1 |
| A.2 | Différentes échelles de description d'un système | 2 |
| A.3 | Grandeurs thermodynamiques | 4 |
| A.4 | Les différents états de la matière | 10 |
| B | Équilibre d'un système monophasé | |
| B.1 | Qu'est-ce qu'un état d'équilibre thermodynamique ? | 11 |
| B.2 | Notion d'équation état et variables indépendantes | 12 |
| B.3 | Cas d'une phase gazeuse | 13 |
| B.4 | Cas d'une phase condensée | 14 |
| C | Approche microscopique du gaz parfait | |
| C.1 | Caractéristiques du gaz parfait | 15 |
| C.2 | Température «cinétique» | 16 |
| C.3 | Pression «cinétique» | 17 |

A Description d'un système thermodynamique

A.1 Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ?

Définitions

Un **système thermodynamique** est défini par tout ce qui est contenu à l'intérieur d'une **surface fermée** (parfois appelée *frontière* ou *surface de contrôle*). Cette surface peut être matérielle ou imaginaire.

(R) On appelle surface fermée une surface qui englobe un volume. Par exemple : la surface d'une sphère, d'un cube, etc. Par contre la surface d'un disque n'est pas une surface fermée. On parlera dans ce cas de surface ouverte...

On appellera **milieu extérieur** tout ce qui n'est pas contenu à l'intérieur de cette surface.

L'**univers** est l'ensemble {système thermodynamique étudié + milieu extérieur}.

► Système fermé

Un système thermodynamique est dit **fermé** si il n'échange pas de matière avec l'extérieur ; dans ce cas, la surface de contrôle est une surface imperméable et nécessairement matérialisée en pratique.

Dans le cas contraire, le système est dit ouvert.

(R) Ne pas confondre surface fermée et système fermé.

► Système isolé

Un système thermodynamique est dit **isolé** si il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

Exemples



Café dans une bouteille de thermos : le liquide constitue un système fermé et isolé (le thermos empêche notamment les échanges thermiques avec l'extérieur, d'où son intérêt pour garder le café chaud).



L'air dans un ballon de baudruche noué constitue un système fermé mais pas isolé car des transferts d'énergie peuvent avoir lieu avec l'extérieur. Si on dénoue le ballon, l'air peut s'échapper, le système devient alors ouvert.



Un être humain est un système thermodynamique ouvert et non isolé : il échange en permanence de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.

A.2 Différentes échelles de description d'un système

► Échelle microscopique

Il s'agit d'une échelle d'observation correspondant typiquement à la taille des atomes, soit environ 10^{-10} m. À cette échelle, en un point de l'espace, soit il existe de la matière (présence d'un atome par exemple), soit il n'en existe pas. **À l'échelle microscopique, la matière présente donc un caractère discret ou discontinu.**

La description d'un système à cette échelle nécessite un nombre pharaonique de grandeurs : le nombre de particules est au moins de l'ordre de $N = 10^{23}$ (nombre d'Avogadro ...). En imaginant qu'à cette échelle chaque particule puisse être décrite par la mécanique classique (celle de Newton), il faudrait connaître $3N$ équations horaires pour décrire le mouvement de chaque particule ! Cette approche microscopique n'est donc pas envisageable ... (sauf si on fait de la physique statistique, mais cela ne figure pas au programme ...)

► Échelle macroscopique

Il s'agit d'une échelle d'observation correspondant aux distances qui nous sont naturellement perceptibles (à partir du millimètre typiquement).

À l'échelle macroscopique, la matière nous apparaît continue.

À cette échelle, de **nouvelles grandeurs mesurables et permettant de caractériser l'état du système** apparaissent **en nombre restreint** : masse, volume, quantité de matière, densité de particule, température, pression, masse volumique, ...

Exemple

Si de l'eau est soumise à la pression atmosphérique de 1,013 bar et à température ambiante de 20°C, alors on peut en déduire qu'elle sera à l'état liquide. Si on connaît sa masse et la masse volumique de l'eau liquide à cette température, on peut même en déduire son volume. Etc.

L'exemple ci-dessus montre bien qu'il est possible de décrire l'état d'un système sans nécessairement avoir effectué une étude microscopique du système.

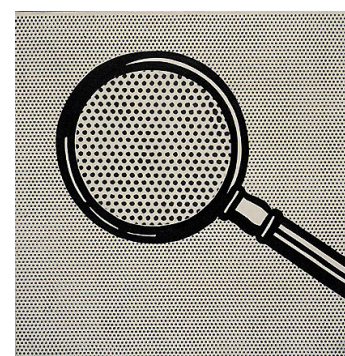


Figure 1 – Une œuvre de Roy Lichtenstein, Spot the difference permettant d'illustrer le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

R Lien avec l'échelle microscopique ?

Des grandeurs telles que masse, volume, quantité de matière, ... d'un système sont le résultat d'une prise en compte de la composition globale du système, tenant donc compte de l'ensemble des constituants.

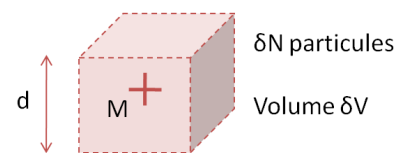
Par ailleurs, nous verrons que des grandeurs telles que la pression ou la température sont, elles, le reflet d'un comportement microscopique «moyen», car étant le fruit de moyennes statistiques portant sur des grandeurs de nature microscopique (masses et vitesses des particules par exemple) et reflètent donc un comportement particulaire moyen : en effet, la dynamique d'un système thermodynamique à l'échelle microscopique est très rapide, et les instruments de mesure tels que thermomètre (mesurant la température) ou manomètre (permettant de mesurer une pression) ont un temps de réponse trop important pour pouvoir déceler ce «bouillonnement microscopique». Ils ne décèleront donc qu'une moyenne de la grandeur microscopique à laquelle ils sont sensibles.

► **Nécessité d'une échelle intermédiaire : l'échelle mésoscopique**

Prenons un exemple, celui d'une grenadine mal préparée : on a versé le sirop dans l'eau (*et non l'inverse*) et il n'y a pas eu d'agitation ultérieure.

L'apparent dégradé de rouge peut être caractérisé par la :

$$\text{densité de particule } n^*(M) = \frac{\delta N}{\delta V}$$



Il s'agit du rapport du nombre de particule δN contenu dans un volume δV centré autour d'un point M de l'espace. Ce volume δV est de taille caractéristique d , de sorte que δV est de l'ordre de d^3 .

Il est ainsi possible de définir **localement** la densité de particule et de suivre son évolution continue en fonction de l'altitude z du point M notamment.

Dans l'exemple ci-contre :

$$n^*(z_1) > n^*(z_2)$$

Question cruciale : comment faut-il choisir la taille d du petit volume δV ? Notamment, pour pouvoir rendre compte de l'apparente continuité de la fonction $n^*(z)$ observée à l'échelle macroscopique ?

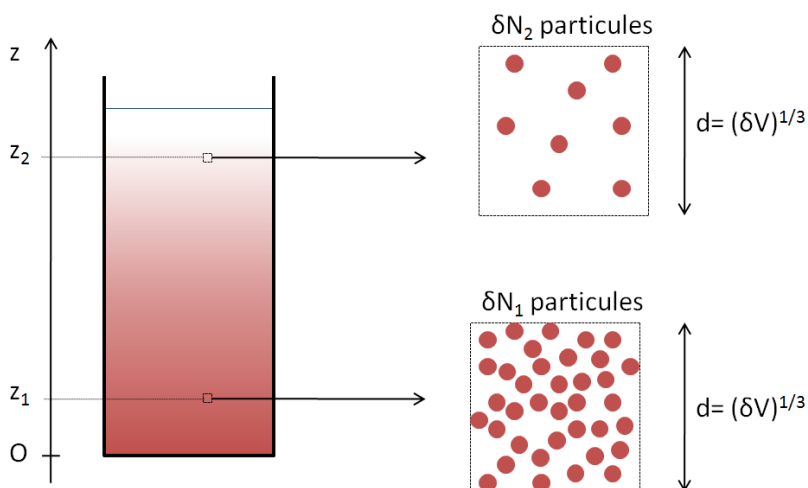


Figure 2 – Une grenadine non mélangée. À l'échelle macroscopique, la densité particulaire n^* semble évoluer **continument** en fonction de z

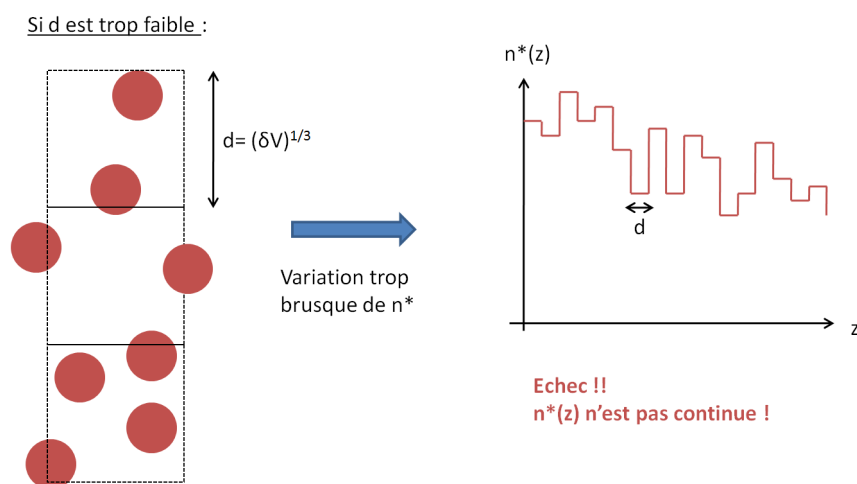


Figure 3 – d est trop faible, de l'ordre de la taille des particules. On perçoit ainsi l'aspect discontinu de la matière. D'où des discontinuités de la fonction $n^*(z)$.

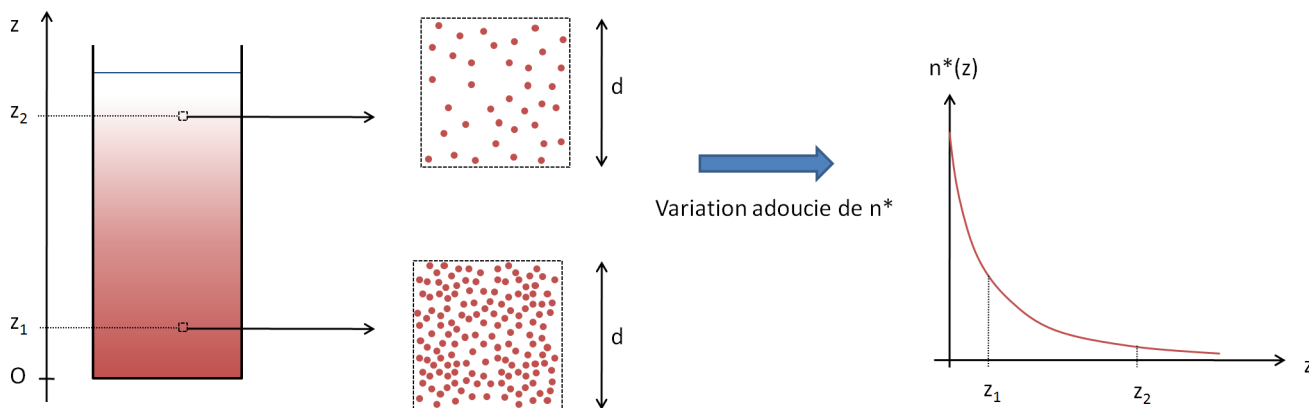
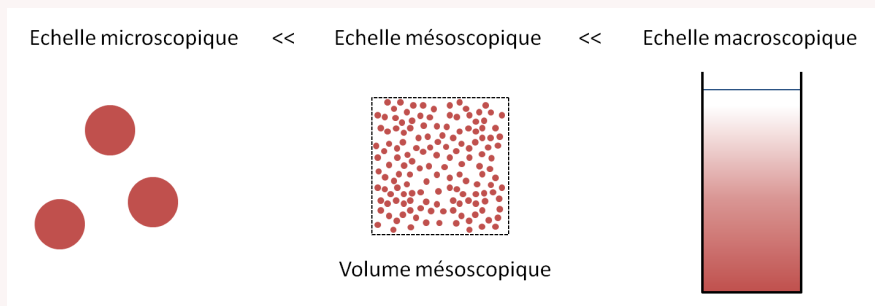


Figure 4 – d est suffisamment grand mais pas trop : on fait ainsi en sorte de «lisser» les variations de $n^*(z)$.

D'après la Figure 4, le volume **mésoscopique** δV doit être suffisamment petit pour pouvoir décrire la matière localement mais suffisamment grand pour pouvoir contenir un très grand nombre de particules et pour ainsi ne pas être sensible à de fortes fluctuations dues au comportement de la matière à l'échelle microscopique.



► En résumé

| | |
|------------------------------|--|
| Échelle microscopique | <input type="checkbox"/> De l'ordre de 0,1 nm <input type="checkbox"/> Aspect discontinu de la matière |
| Échelle mésoscopique | <input type="checkbox"/> Typiquement de l'ordre de 1 μm . <input type="checkbox"/> Échelle très petite devant l'échelle macroscopique, mais grande devant l'échelle microscopique, permettant de définir localement des grandeurs telles que densité particulaire, température, pression masse volumique, ... |
| Échelle macroscopique | <input type="checkbox"/> À partir de 1 mm <input type="checkbox"/> Aspect continu de la matière |

A.3 Grandeurs thermodynamiques

a. Extensivité ou intensivité d'une grandeur

Les différentes grandeurs thermodynamiques pourront être classées en deux catégories.

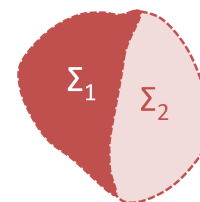
► **Grandeurs extensives**

Découpons par la pensée un système Σ en deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 .

Le volume total V s'obtient par la somme des volumes des deux sous-systèmes : $V = V_1 + V_2$.

On dit alors que le volume est une grandeur extensive.

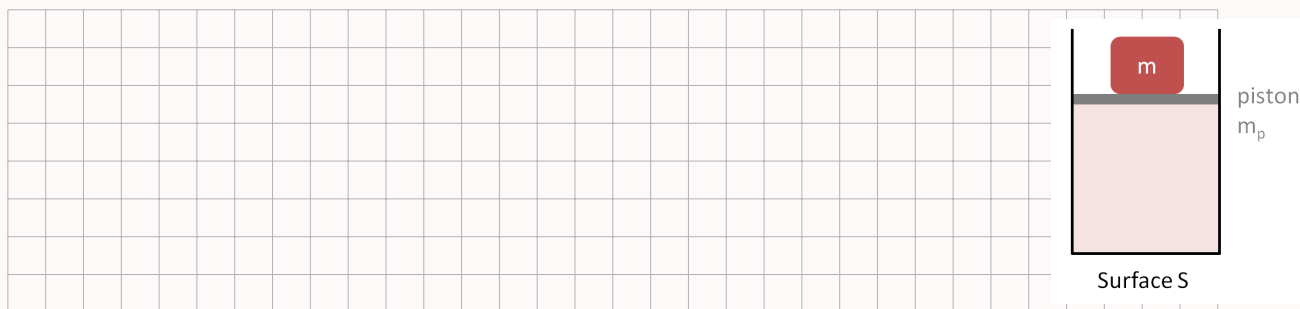
Système global $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$



Une grandeur est dite **extensive** lorsqu'elle est additive lors de la réunion de deux systèmes disjoints.

Une telle grandeur dépend de la taille du système.

2. Quelle masse m faudrait-il rajouter sur le piston pour obtenir une pression $P = 2P_{atm}$ à l'intérieur du cylindre ?



d. Notion de température

Définition

Un **thermomètre** est un système thermodynamique rendant compte de la notion de « chaud et froid » : la valeur d'une de ses grandeurs thermodynamiques G , appelée *grandeur thermométrique* s'ajuste en fonction du milieu plus ou moins « chaud » ou « froid » dans lequel il est plongé.

On associe alors à ce thermomètre une **échelle de température** t décrit par l'équation thermométrique $t = f(G)$, où f est une fonction choisie *arbitrairement* (mais intelligemment néanmoins). On peut ainsi effectuer des **repérages** précis de température grâce à un étalonnage correct du thermomètre.

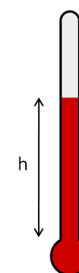
Exemple

Principe du thermomètre à alcool Imaginons un tube relié à un petit réservoir de liquide. En plongeant le réservoir dans de l'eau bouillante, on assiste à un phénomène de **dilatation thermique** : le volume occupé par le liquide devient plus important d'où une montée du liquide dans le tube.

Après un certain laps de temps, le niveau se stabilise : on dit que la **thermalisation** s'est effectuée.

Si on sort à nouveau le tube dans l'air ambiant, le niveau revient à sa position initiale.

On dispose ainsi d'un appareil dont le niveau de liquide h indique si le corps dans lequel le thermomètre est plongé est plus chaud ou plus froid qu'un autre. La hauteur de liquide h est donc la **grandeur thermométrique** de ce thermomètre.



Bizarre, non ? Nous disons que l'on peut définir arbitrairement une échelle de température. Cela implique qu'on pourrait inventer à loisir une infinité d'échelles de température différentes ! ? Oui ... C'est pourquoi il faut insister sur le terme de « **repérage** » : en toute rigueur, **un thermomètre quelconque ne peut que repérer la température** mais sans la mesurer véritablement.

(R) Au même titre qu'un rapporteur gradué arbitrairement en degrés (arbitraire, car pourquoi avoir décidé que 360° correspondrait à un tour complet ? cela relève d'un choix arbitraire ...) permet de repérer la valeur d'un angle mais sans la mesurer directement, car la valeur « véritable » d'un angle s'exprime en radians ...

«Mais, alors est-ce que ça existe vraiment la température ?» Oui, à condition de définir ce qu'est la température, ce que nous n'avons pas encore fait ... Pour ce choix de définition, dégageons davantage l'aspect pratique/expérimental de cette notion de « chaud » et « froid ». Lorsqu'on plonge un thermomètre à alcool dans un bain d'eau chaude, le niveau d'alcool dans le capillaire monte et finit par se stabiliser. Qu'est-ce qui a rendu cela possible ? Les molécules d'alcool ont pu « grimper » le long du capillaire et ont donc du gagner de l'énergie pour cela. Ainsi, **des échanges énergétiques non visibles à l'œil nu ont pu avoir lieu** entre l'eau chaude et le thermomètre jusqu'à atteindre un état d'équilibre, qu'on appellera **équilibre thermique**. Si on déplace le thermomètre dans le bain d'eau chaude, on constate que le niveau d'alcool ne change pas.

Puis, si on plonge un deuxième thermomètre de conception complètement différente (*une résistance thermique par exemple*), sa grandeur thermométrique (*la résistance*) finit également par se stabiliser. Pour chacun des deux thermomètres, on a donc atteint un état d'équilibre thermique avec l'eau chaude. On constate que le niveau d'alcool n'a pas diminué entre temps : le thermomètre à alcool continue donc d'indiquer le même « degré de chaud ». En fait, à l'état d'équilibre, chaque thermomètre indique le même « degré de chaud », mais chacun a leur manière.

Pourquoi pas alors **concevoir** une grandeur qui rendrait compte de cela et que nous appellerions **température thermodynamique**. Notons-la T , et **décidons que lorsque ces états d'équilibres thermiques sont atteints** (càd, lorsque la grandeur thermométrique de tel ou tel thermomètre n'évolue plus), alors les températures de chaque système s'égalisent entre elles.

La notion de température est donc intimement liée à la notion d'équilibre thermique :

Équilibre thermique

Un système thermodynamique est en **équilibre thermique** si :

- sa température est stable et uniforme : un thermomètre fournit le même résultat en chacun des points du système et à chaque instant
- sa température s'est égalisée avec celle du milieu extérieur (ce milieu extérieur pouvant être le thermomètre lui-même!)

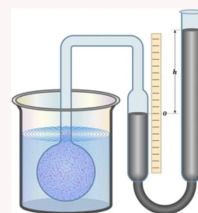
R «Oui, mais si je mets mon café chaud dans mon thermos, sa température ne peut pas s'égaliser avec l'air extérieur. C'est le principe du thermos, non ?» Tout à fait (pour un thermos idéal tout du moins, càd sans fuites thermiques ...). Et le café reste bien au chaud à la même température. Et comment on le sait ? On a inséré un thermomètre dans le thermos pour vérifier : le milieu extérieur est donc le thermomètre et la température du système s'est bien égalisée avec celle du thermomètre (qui constitue alors le milieu extérieur du point de vue du café). AINSI, ne pas confondre «milieu extérieur» et «air extérieur»...

Température thermodynamique et échelle Kelvin

La **température thermodynamique** T d'un système est une grandeur thermodynamique intensive qui n'a de sens que lorsque ce système est en état d'**équilibre thermique** (avec un thermomètre par exemple ...).

On admet que sa valeur peut-être donnée par un **thermomètre à gaz** (exploitant les propriétés de dilatation d'un gaz dit parfait, nous y reviendrons plus tard ...) et en prenant comme référence la **constante de Boltzmann** k_B (dont nous parlerons plus tard également).

L'unité correspondante est le **kelvin** K , unité du système international. (Et **NON PAS** «degré kelvin» ...)



R Le kelvin est donc défini à partir d'une constante fondamentale de la physique. «Bizarre ?» Ce n'est pas nouveau pourtant : à partir d'une définition préalable du mètre (mais pas suffisamment satisfaisante ...) et de la seconde, on a pu obtenir une mesure extrêmement précise de la vitesse de la lumière c dans le vide, suffisamment précise, pour considérer que c'est dorénavant une valeur dénuée d'incertitude et permettant de définir le mètre à partir de là (distance parcourue par la lumière dans le vide en $\frac{1}{299792458}$ ième de seconde). C'est à peu près le même principe pour définir le kelvin à partir de la constante k_B ...

Mais les thermomètres à gaz ne sont pas très commodes à employer et donc pas très courants non plus. Parlons donc un peu d'une échelle précédant historiquement l'échelle Kelvin : l'échelle Celsius.

Échelle Celsius

L'échelle de température Celsius est très couramment employée car les thermomètres usuels sont conçus à partir de cette échelle. On lui associera le **symbole** θ . L'unité correspondante est le **degré celsius** $^{\circ}\text{C}$.

Relation avec la température thermodynamique : $T = \theta + 273,15$

Terminons avec le principe zéro de la thermodynamique : si A est le bain d'eau chaude, B est le thermomètre à alcool et C est la résistance thermique, alors on a $T_A = T_B$ et $T_A = T_C$ puisqu'il y a équilibre thermique observé entre l'eau chaude et chacun des deux thermomètres. Ainsi, $T_B = T_C$. Ainsi, **deux thermomètres de conceptions différentes permettent malgré tout de repérer la même température**. On peut étendre cette réflexion avec le principe énoncé ci-dessous.

Principe zéro de la thermodynamique

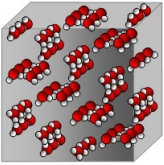
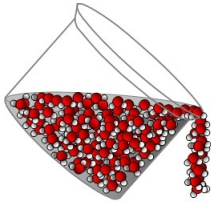
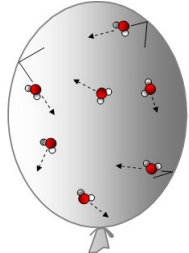
Si un système A est en équilibre thermique à la fois avec un système B et un système C , alors B et C sont aussi en équilibre thermique entre eux.

e. Petit «catalogue» de grandeurs thermodynamiques à connaître ...

... à ce stade du cours de thermodynamique. Liste non-exhaustive donc ...

| Nom | Symbole | Expression | Caractère | Remarques |
|----------------------|---------|--|-----------|--|
| Masse | m | | extensif | |
| Volume | V | | extensif | |
| Température | T | | intensif | N'est définie qu'à l'état d'équilibre thermique |
| Pression | P | | intensif | N'est définie qu'à l'état d'équilibre mécanique |
| Nombre de particule | N | | extensif | |
| Quantité de matière | n | $n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$ | extensif | Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Masse molaire | M | $M = \frac{\delta m}{\delta n}$ | intensif | $M = \frac{m}{n}$, si le système est homogène |
| Densité particulaire | n^* | $n^* = \frac{\delta N}{\delta V}$ | intensif | $n^* = \frac{N}{V}$, si le système est homogène |
| Masse volumique | ρ | $\rho = \frac{\delta m}{\delta V}$ | intensif | $\rho = \frac{m}{V}$, si le système est homogène |
| Volume massique | v | $v = \frac{\delta V}{\delta m} = \frac{1}{\rho}$ | intensif | $v = \frac{V}{m}$, si le système est homogène |
| Volume molaire | V_m | $V_m = \frac{\delta V}{\delta n} = Mv$ | intensif | $V_m = \frac{V}{n}$, si le système est homogène |

A.4 Les différents états de la matière

| État solide | État liquide | État gazeux |
|---|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> État compact et plus ou moins ordonné de la matière <input type="checkbox"/> Impossibilité de s'écouler | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> État compact et désordonné de la matière <input type="checkbox"/> Possibilité de s'écouler | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> État «dilué» de la matière et très désordonné <input type="checkbox"/> Le gaz occupe tout l'espace qui lui est offert. |
|  |  |  |

État condensé Concerne l'état liquide et l'état solide car la matière est très dense (forte densité de particules).

État fluide Concerne l'état liquide et l'état gazeux (écoulement de la matière possible)

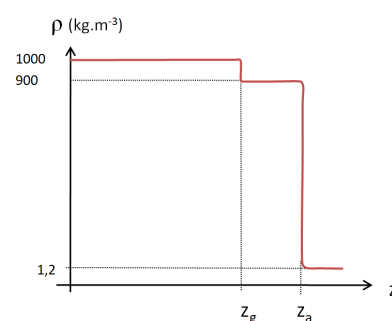
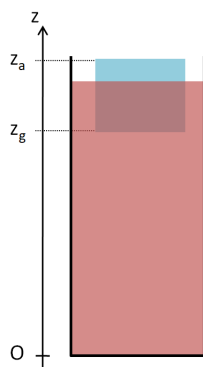
Le libre parcours moyen ℓ Il s'agit de la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives avec les autres particules. Cela n'a de sens que pour un état fluide.

- état liquide : $\ell \simeq 1 \text{ nm}$
- état gazeux : $\ell \simeq 0,1 \mu\text{m}$

Notion de phase Une **phase** est une région d'un système dans laquelle les grandeurs intensive varient continument dans l'espace. Toute variation brusque s'interprète par un changement de phase.

Reprenons l'exemple de la grenadine avec glaçon et étudions l'évolution de la masse volumique en fonction de l'altitude.

Il apparaît donc trois phases ici puisqu'on relève 2 discontinuités de la masse volumique : une phase gazeuse (l'air), une phase liquide (la grenadine) et une phase solide (le glaçon).



Dans la suite, on ne s'intéresse qu'à des systèmes constitués d'une unique phase, c'est-à-dire des systèmes monophasés.

B Équilibre d'un système monophasé

B.1 Qu'est-ce qu'un état d'équilibre thermodynamique ?

Au niveau microscopique, un système thermodynamique évolue sans cesse, suite à l'agitation thermique de ses composants élémentaires. Mais à l'échelle macroscopique, la situation peut paraître figée, car les grandeurs thermodynamiques caractérisant le système à cette échelle ne semblent pas évoluer. Cela signifie que tout transfert dans un sens (*du milieu extérieur vers le système par exemple*) d'une nature donnée (*par exemple transfert d'énergie*) est en moyenne temporelle exactement compensé par un transfert inverse de même nature.

Ainsi, un système thermodynamique est dit à l'**équilibre thermodynamique** lorsque les grandeurs thermodynamiques permettant de le décrire n'évoluent plus au cours du temps et lorsque tous les bilans de transferts avec le milieu extérieur sont nuls (transferts de matière, d'énergie,...).

L'équilibre thermodynamique implique nécessairement l'équilibre mécanique et l'équilibre thermique.

(R) ... ainsi que l'équilibre diffusif : c'est-à-dire que le bilan des échanges de matière est nul en moyenne. Mais nous n'en parlons pas trop, car nous travaillerons toujours avec des systèmes fermés, donc sans échange de matière possible avec l'extérieur.

Définition

Dans la suite du cours, nous appellerons **variables d'état** les grandeurs thermodynamiques décrivant l'état d'équilibre thermodynamique du système. Ces grandeurs sont en effet susceptibles de varier si l'état d'équilibre du système est modifié.

Comment modifier l'état d'équilibre d'un système thermodynamique ?

Un état d'équilibre thermodynamique est nécessairement dépendant des contraintes appliquées par le milieu extérieur sur le système. Si une ou plusieurs de ces contraintes sont modifiées, alors le système évoluera vers un nouvel état d'équilibre satisfaisant les nouvelles contraintes extérieures.

Exemple

Nous avons déjà modifié l'état d'équilibre d'un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston, en posant simplement une masse supplémentaire sur le piston :

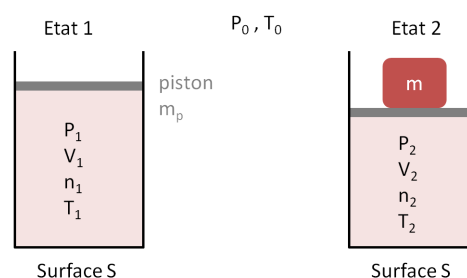
Les variables d'état nécessaires pour décrire un gaz sont la pression P , la température T , le volume V et la quantité de matière n .

Comme le système est fermé, alors nécessairement $n_1 = n_2$.

Imaginons que la paroi permettent les échanges thermiques avec l'extérieur. L'état d'équilibre 1 implique donc $T_1 = T_0$ (équilibre thermique). De même, $T_2 = T_0$. Ainsi, la température du système n'a pas évolué.

Par contre, l'équilibre mécanique n'est pas le même. Nous avons établi que $P_1 = P_0 + \frac{m_p g}{S}$ et $P_2 = P_0 + \frac{m_p g}{S} + \frac{m g}{S}$. La pression du système a donc augmenté grâce une modification d'une contrainte extérieure (sous l'effet du poids de la masse rajoutée, la force de pression exercée par le piston sur le gaz est plus intense).

Le volume aussi a été modifié : le gaz est compressible ce qui signifie que sous l'effet d'une augmentation de la pression, il peut voir son volume diminuer.



B.2 Notion d'équation état et variables indépendantes

Exemple

Dans l'exemple précédent, il nous apparaît qu'il existe forcément une relation reliant pression, température, volume et quantité de matière pour un gaz :

- par exemple, si on augmente n_1 , on imagine bien que le volume V_1 devrait augmenter car il faut «plus de place» pour accueillir ce surplus de matière ; P_1 et T_1 n'auront pas changé par contre (équilibre mécanique et équilibre thermique inchangés) ;
- en étant passé de l'état 1 à l'état 2, nous avons juste modifié la température et la pression, mais cela a eu aussi pour effet de modifier le volume d'une certaine manière. D'ailleurs, si on revient à l'état antérieur (à T_1 et P_1) on retrouvera la même valeur de V_1 .

Ainsi, dans cet exemple le volume V semble dépendant de la valeur prise par T , P et n .

Par ailleurs, si on avait employé dans le cylindre un fluide bien moins compressible (un liquide plutôt qu'un gaz par exemple), le volume n'aurait que très peu varié, voire pas du tout car variation peut-être existante mais à peine mesurable !

Équation d'état

À l'équilibre thermodynamique, il est possible d'établir empiriquement des relations existant entre les différentes variables d'état du système. Ces relations sont appelées **équations d'état** du système thermodynamique étudié et sont spécifiques de celui-ci.

Connaissant les équations d'état d'un système, on peut alors restreindre le nombre de variables nécessaires et suffisantes pour décrire l'état du système : on parle de **variables indépendantes** (cela fait penser à la notion de degré de liberté...).

Exemple

Pour un gaz, l'équation d'état se met généralement sous la forme d'une relation entre 4 variables : n , P , V , T . Il existe donc une fonction f telle que l'équation d'état s'écrive :

$$f(P, V, n, T) = 0$$

Il n'y a donc que 3 variables indépendantes car l'une des 4 peut s'écrire à l'aide des autres grâce à la connaissance de l'équation d'état.

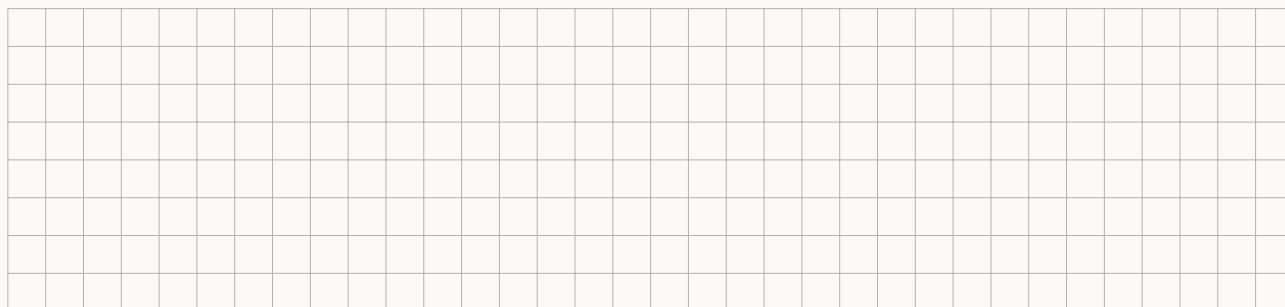
Si de plus la composition est fixe, c'est-à-dire $n = \text{constante}$, alors n n'est donc plus vraiment une variable d'état et l'équation d'état peut se mettre sous la forme :

$$g(P, V, T) = 0$$

Il n'y a donc plus que 2 variables indépendantes dans ce cas. Par exemple, spécifier T et P suffit à caractériser l'état du gaz (on en déduit $V = V(T, P)$). Ou bien T et V (dans ce cas, $P = P(T, V)$)...

► Volume molaire d'un GP

Que vaut V_m à 25°C et 1 atm ? Même question pour une température de 0°C.



B.4 Cas d'une phase condensée

► Étude expérimentale du comportement d'une phase liquide

Par exemple, voici le diagramme de Clapeyron expérimental de l'eau liquide :

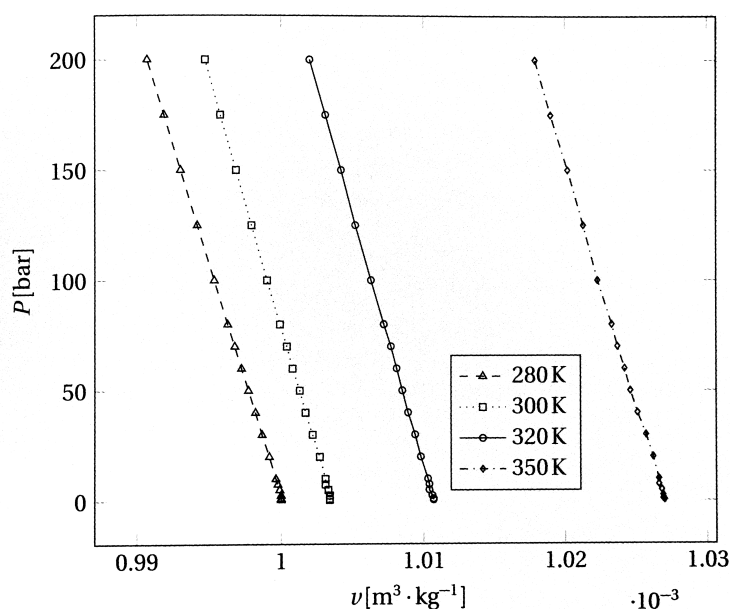


Figure 6 – Diagramme de Clapeyron pour l'eau liquide

On constate que pour une pression ou une température donnée, le volume varie très peu.

► Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

Définition

"**Incompressible**" : le volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de la pression extérieure.

"**Indilatable**" : le volume ne varie pas sous l'effet d'un changement de température.

Dans des gammes de pression et de température usuelles, on pourra considérer qu'une phase condensée est incompressible et indilatable.

Comme le volume ne varie pas, l'équation d'état d'une phase condensée est alors tout simplement :

$$\text{pour } n \text{ fixé, } V(T, P) = \text{constante}$$

Ou bien de manière équivalente pour une phase homogène : $V_m(T, P) = \text{constante}$

C Approche microscopique du gaz parfait

C.1 Caractéristiques du gaz parfait

► Quel est le système thermodynamique étudié ?

On s'intéresse à un gaz homogène à l'équilibre thermodynamique et constitué de N particules toutes identiques de masse m et occupant un volume total V .

► Hypothèses du modèle du gaz parfait

Dans le modèle du gaz parfait, on considère que **les particules sont** :

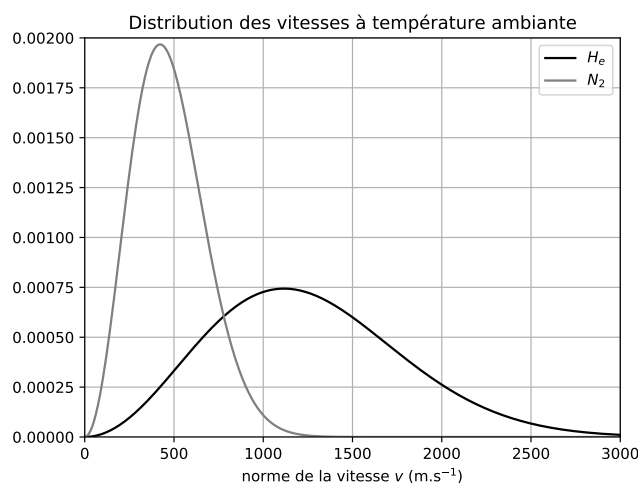
- ponctuelles** → elles n'occupent aucun volume
- sans interactions mutuelles** → les particules ne se «voient» pas les unes les autres

(R) Ces deux hypothèses sont très étranges. La 1ère car elle n'interdit pas que le volume global du gaz puisse tendre vers 0. Or, de la matière occupe forcément un certain volume ! La 2ème également car pour qu'un gaz s'homogénéise, il est nécessaire que cela passe par des échanges énergétiques entre les particules, ce qui implique donc nécessairement des interactions entre particules.

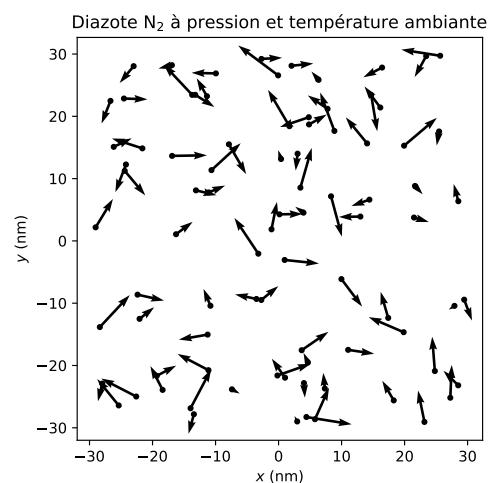
Néanmoins, ces hypothèses permettent d'expliquer convenablement l'équation d'état du gaz parfait ... Et de toute façon, le gaz parfait n'existe pas en toute rigueur : il s'agit seulement d'un modèle de comportement vers lequel semble tendre les gaz réels dans la limite des faibles pressions. Dans cette limite, le gaz est nécessairement très dilué, c'est-à-dire les particules sont très éloignées les unes des autres, ainsi elles ont effectivement d'autant moins de chances de «se rencontrer» et donc d'interagir entre elles (interactions d'origine électrostatique).

► Distribution des vitesses

On peut décrire le mouvement des particules grâce à la **distribution des vitesses** : il s'agit de la loi de probabilité régissant la valeur que peut prendre la norme de la vitesse v d'une particule.



(a) Les molécules de diazote sont 7 fois plus massives que les atomes d'hélium. Cela a un impact sur la distribution des vitesses : plus le gaz est constitué de particules légères, plus des vitesses importantes pourront être observées.



(b) Le chaos moléculaire règne à l'échelle microscopique, d'où une équiprobabilité des directions des vecteurs vitesses (isotropie).

Figure 7

Pour un gaz à l'équilibre, la distribution des vitesses est :

- homogène** → elle est la même en tout point du gaz ;
- isotrope** → il n'apparaît pas de direction privilégiée, toutes les directions possibles pour le vecteur vitesse sont équiprobables ;
- stationnaire** (ou statique) → elle reste la même au cours du temps (cela n'empêche pas de voir la vitesse d'une particule être modifiée suite à une collision avec une autre particule).

En notant \vec{v}_k le vecteur vitesse de la particule numéro k , la distribution des vitesses peut notamment être caractérisée par :

□ sa vitesse moyenne $v_m = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \|\vec{v}_k\|}$;

□ sa **vitesse quadratique moyenne** $u = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \|\vec{v}_k\|^2}$ (racine de la moyenne de la vitesse au carré).

C.2 Température «cinétique»

On admet que, dans le cas du gaz parfait **monoatomique** (molécules constituées que d'un seul atome), l'énergie cinétique **individuelle** moyenne $\langle E_c \rangle$ des particules est proportionnelle à la température thermodynamique est :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

où $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la **constante de Boltzmann**.

Par ailleurs, puisque $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ et $\langle v^2 \rangle = u^2$, l'énergie cinétique moyenne et donc la température sont directement reliées à la vitesse quadratique moyenne :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m u^2 \Leftrightarrow u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

(R) La valeur de $k_B = 1,380649.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ a été fixée par convention (au même titre que la vitesse de la lumière dans le vide).

► Et pour un gaz parfait diatomique ?

Question pertinente, puisque l'air que nous respirons est essentiellement constitué de diazote et de dioxygène.

On peut montrer que l'énergie cinétique totale d'une molécule peut se décomposer en trois termes :

$$\langle E_c \rangle = \langle E_{c,translation} \rangle + \langle E_{c,rotation} \rangle + \langle E_{c,vibration} \rangle$$

(R) Pour le gaz parfait monoatomique, $\langle E_c \rangle = \langle E_{c,translation} \rangle$ car chaque molécule n'est constituée que d'un seul atome considéré ponctuel : la molécule n'a donc pas de rotation propre et il n'y a pas de liaison chimique donc pas de possibilité de vibration au sein de la molécule.

On admet également que l'énergie cinétique moyenne de translation (caractérisant le mouvement d'ensemble de la molécule)

est $\langle E_{c,translation} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$.

On peut constater ci-dessous l'effet de l'augmentation de la température : en moyenne, les vitesses prennent des valeurs plus importantes. D'où une **agitation thermique** plus intense.

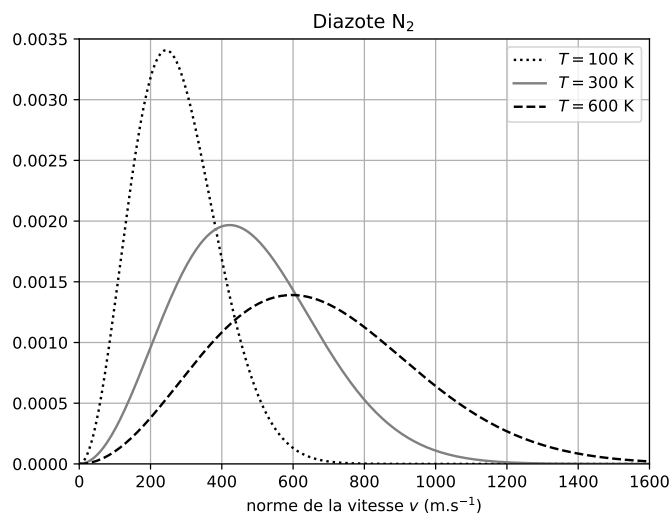


Figure 8 – Distribution des vitesses de translation dans le cas du diazote pour différentes températures

Application n°6

À température ambiante (300 K), quelle est la vitesse quadratique moyenne de translation pour du diazote (28 g.mol⁻¹) ? de l'hélium (4 g.mol⁻¹) ?



C.3 Pression «cinétique»

Montrons que :

la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulaire et au carré de la vitesse quadratique moyenne.

► Quelques hypothèses

- Les collisions des particules contre un élément de paroi sont *élastiques*. → L'énergie de la particule est conservée lors du choc.

À partir des deux seules hypothèses du modèle du gaz parfait, l'étude précise du gaz est complexe. Conformément au programme, on considèrera de surcroît les **hypothèses simplificatrices** suivantes :

- Les particules ne peuvent se déplacer que le long d'un axe *Ox* (il s'agit donc d'un modèle unidimensionnel ...).
- Chaque particule possède la même norme de vitesse et égale à la vitesse quadratique moyenne *u*.

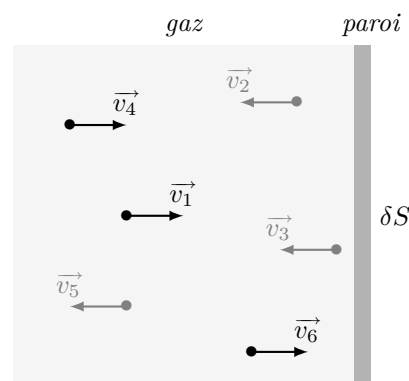
► Comment procéder ?

On cherche à exprimer la pression *P* du gaz. Il faut donc parvenir à exprimer la force $\delta\vec{F}_{gaz/paroi} = P\delta\vec{S}$ exercée par le gaz sur un élément de surface δS de la paroi enfermant le gaz.

À l'aide des hypothèses formulées, il sera aisé d'exprimer la variation de la quantité de mouvement $m\vec{v}$ de chaque particule. Il est donc plus judicieux de chercher à exprimer $\delta\vec{F}_{paroi/gaz} = -\delta\vec{F}_{gaz/paroi} = -P\delta\vec{S}$ (principe des actions réciproques).

D'après le théorème de la quantité de mouvement (2ème loi de Newton) :

$$\frac{d\vec{p}_{gaz}}{dt} = \delta\vec{F}_{paroi/gaz} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\vec{p}_{gaz}}{dt} = -P\delta\vec{S}$$



Objectifs

- ❶ Exprimer la variation de la quantité de mouvement $d\vec{p}_k$ d'une particule du gaz (la particule numéro *k*) ayant réalisé une collision pendant la durée *dt* contre la surface δS .
- ❷ Exprimer le nombre δN_c de particules qui ont pu rentrer en collision avec la surface δS pendant la durée *dt*. En déduire la variation de quantité de mouvement du gaz pendant la durée *dt* : $d\vec{p}_{gaz} = \sum_{k=1}^{\delta N_c} d\vec{p}_k$
- ❸ Remplacer dans $\frac{d\vec{p}_{gaz}}{dt} = -P\delta\vec{S}$, et identifier *P*.

