

1 Introduction

1.1 Quelques ordres de grandeur

Combien y-a-t-il de molécules

▷ dans un verre d'eau ?

La masse dans un verre d'eau est d'environ 200 g (0,2 L et 1000 g/L). La masse molaire de l'eau est $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc la quantité de matière est :

$$n = \frac{m}{M} = 11 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad N = n\mathcal{N}_A = 6,7 \times 10^{24} \text{ molécules d'eau dans un verre.}$$

▷ dans la salle de classe ?

Le volume de la pièce est $80 \text{ m}^2 \times 3,0 \text{ m} = 240 \text{ m}^3$. La température est de 20°C donc 293 K et la pression de 1 bar donc 10^5 Pa . La quantité de matière est donc :

$$n = \frac{PV}{RT} \approx 10^4 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad N = n\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{27} \text{ molécules d'air dans la pièce.}$$

Dans les systèmes courants, on peut retenir le nombre d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \sim 10^{24}$$

pour estimer le nombre de molécules qu'il contient.

Comment décrire ce système ? Avec les outils de simulation de dynamique moléculaire les plus performants, on traite environ 10^{12} molécules.

▷ il faudrait un nombre impossible d'ordinateur pour décrire ne serait-ce qu'un verre d'eau.

Est-ce utile ? Non, on aurait beaucoup trop d'informations, bien plus que nécessaire. On veut simplement quelques critères permettant de décrire et quantifier quelques phénomènes (changements d'états, transferts thermiques, fonctionnement des moteurs thermiques, réfrigérateurs, etc.).

1.2 Échelles de description d'un fluide

On peut définir trois échelles :

- ▷ l'échelle **macroscopique** : c'est celle des distances usuelles ($> 1 \text{ mm}$). La matière apparaît continue à cette échelle et on la décrit par les paramètres d'état (voir plus bas).
- ▷ l'échelle **microscopique** : c'est celle des atomes ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$). La matière apparaît discrète à cette échelle : c'est une collection de particules caractérisées par leurs positions \vec{OM} et leurs vitesses \vec{v} .
- ▷ l'échelle **mésoscopique** : c'est une échelle intermédiaire ($10 \mu\text{m}$) :
 - suffisamment grande pour contenir un grand nombre de particules et définir les grandeurs thermodynamiques (p , T , etc.)
 - quasi-ponctuelle à l'échelle macroscopique et ainsi décrire les inhomogénéités des paramètres d'état.

2 Grandeur d'état

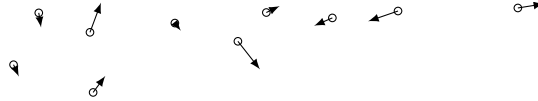
2.1 Définition

Définition. Un **paramètre d'état** est une grandeur caractérisant l'état d'un système thermodynamique.

Citons la pression, le volume, la température ou la quantité de matière.

2.2 Température

Les particules sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique : on parle d'**agitation thermique**. Il n'y a pas de mouvement d'ensemble, les mouvements de chaque particule sont désordonnés.



Définition. La **température** T est une grandeur qui mesure l'énergie d'agitation thermique moyenne des particules microscopiques.

La température s'exprime en kelvin (symbole K).

Remarque. On dit **kelvin** et non degré kelvin. Par ailleurs, on note souvent θ la température en degrés Celsius, et on a :

$$\theta = T - 273,15 \text{ K}$$

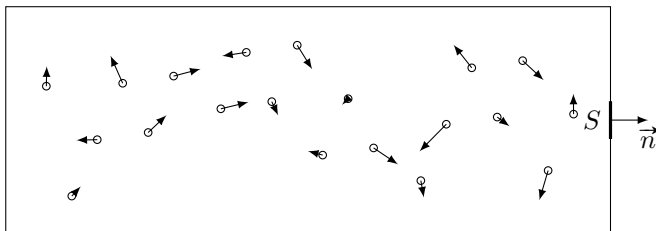
À l'équilibre thermique, la température est uniforme dans tout le système.

Exemple

| Une tasse de café tend à avoir la même température que la pièce environnante.

2.3 Pression

Lorsque les particules, à cause de l'agitation thermique, frappent la paroi, celle-ci subit une force, d'autant plus grande que la surface l'est.



Lorsque la particule frappe la paroi, elle fait demi-tour. Elle a donc subi une force dirigée vers l'intérieur. Par action-réaction, elle a exercé une force dirigée vers l'extérieur, d'autant plus grande que sa quantité de mouvement l'était.

Définition. On appelle **pression** du gaz la grandeur physique notée P telle que la force \vec{F} exercée sur une surface S de normale \vec{n} est :

$$\vec{F} = PS \vec{n}$$

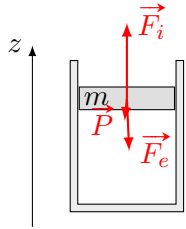
L'unité de P est le pascal (symbole Pa) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

Remarque. Le pascal est une unité assez petite, on utilise souvent le bar qui est la pression usuelle :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Il y a **équilibre mécanique** lorsque la somme des forces appliquées sur le système est nulle.

Un récipient est séparé de l'extérieur par un piston mobile de masse m . Déduire de la relation d'équilibre mécanique la pression P_1 dans le récipient.



On applique le PFD au piston de masse m . Sur ce piston s'applique son poids $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$, la force de pression de l'intérieur : $\vec{F}_i = P_1 S \vec{u}_z$, la force de pression de l'extérieur : $\vec{F}_e = -P_0 S \vec{u}_z$. À l'équilibre mécanique, la somme des forces est nulle donc, après projection sur l'axe z :

$$-mg + P_1 S - P_0 S = 0$$

$$P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}$$

Pour un piston de 100 g et de 10 cm^2 , on trouve une différence $P_1 - P_0$ de 10^3 Pa .

Définition. Un système est à l'**équilibre thermodynamique** si les paramètres d'état sont toutes définies et constantes dans le temps. Il doit être :

- à l'équilibre thermique ;
- à l'équilibre mécanique ;
- à l'équilibre chimique.

2.4 Autres exemples

On sera amené à considérer d'autres exemples de paramètres d'état :

- la masse m du système (en kg) ;
- le volume V du système (en m^3) ;
- la quantité de matière n du système (en mol).

Dans le cas d'autres systèmes que les gaz, ces variables peuvent être électrique (charge q , potentiel V, \dots), chimique (potentiel chimique (hors-programme)), etc.

2.5 Variables extensives et intensives

Définition.

- Une variable **extensive** est une variable proportionnelle à la taille du système. Si on multiplie la taille du système par deux, cette variable croît dans la même proportion.
- Une variable **intensive** est une variable indépendante de la taille du système. Si on multiplie la taille du système par deux, elle garde la même valeur.

Exemple

- ▷ variables intensives : on peut citer l'exemple de la **température** : la température dans une pièce n'est pas liée à la taille de celle-ci (il ne fait pas deux fois plus chaud dans une pièce deux fois plus grande). C'est aussi le cas de la **pression**. Citons également la **concentration** ou la **masse volumique**.
- ▷ variables extensives : le **volume**, la **masse** ou la **quantité de matière**.

2.6 Grandeurs massique et volume molaire

Définition. À une grandeur extensive X , on associe :

— la grandeur massique :

$$x = \frac{X}{m}$$

— la grandeur molaire :

$$X_m = \frac{X}{n}$$

X_m et x sont alors intensives.

Exemple

▷ volume :

$$\text{volume molaire : } V_m = \frac{V}{n} \quad \text{et volume massique : } v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

▷ masse :

$$\text{masse molaire : } m_m = \frac{m}{n} = M \quad \text{et « masse massique » : } = \frac{m}{m} = 1 \text{ (sans intérêt)}$$

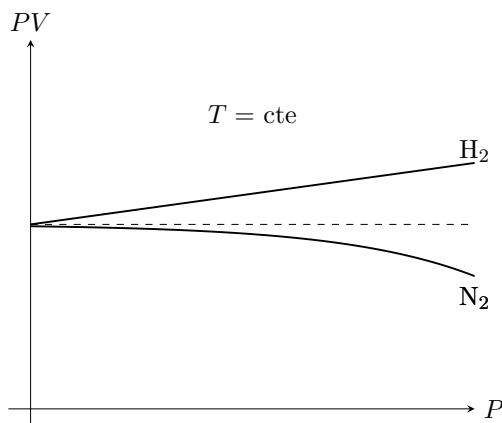
On n'utilise pas la notation m_m : on garde la notation M pour la masse molaire.

3 Description d'un gaz

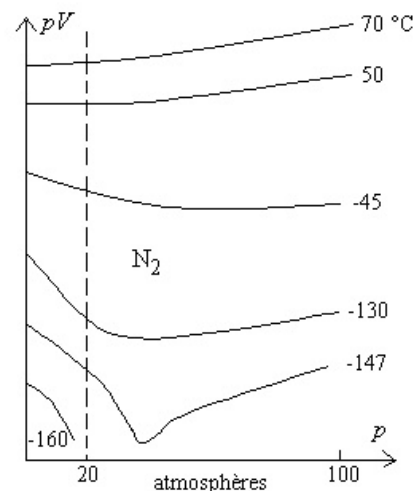
3.1 Comportement expérimental d'un gaz

Bref historique :

- au XVII^{ème} siècle, Boyle et Mariotte ont montré que lorsque l'on comprime un gaz à température constante, pour de faibles pressions, le produit PV reste constant.
- Avogadro et Ampère ont montré que ce produit PV à une température donnée était indépendant de la nature du gaz et était proportionnel au nombre de mole de particules n .
- Dans les années 1900, Amagat a constaté qu'à température ambiante, un gaz de diazote est plus compressible qu'un gaz de dihydrogène. Pour quantifier cette observation, il a tracé le diagramme PV en fonction de P à T constant.



Allure du diagramme d'Amagat pour deux gaz distincts pour des faibles pressions.



Allure du diagramme d'Amagat pour le $N_2(g)$ à différentes températures.

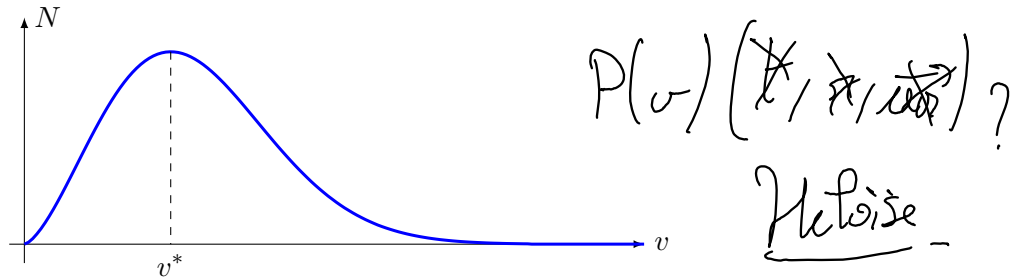
3.2 Comportement microscopique

Libre parcours moyen.

Définition. Le **Libre parcours moyen** d'une particule est la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives.

Dans un gaz, il est de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$; dans un liquide de l'ordre de 1 nm .

Vitesse des molécules. Dans le gaz, la distribution des vitesses est représentée ci-dessous :



La distribution des vitesses est :

- **indépendante du temps** : la vitesse d'une molécule varie, mais pas les propriétés moyennes ;
- **homogène** : identique en tout point du gaz ;
- **isotrope** : aucune direction n'est privilégiée ;

Définition. La **vitesse quadratique moyenne** est la grandeur :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$$

Elle permet de caractériser l'énergie cinétique moyenne d'une molécule.

La **température cinétique** est une définition de la température en lien avec l'énergie cinétique de translation des molécules. On a :

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m u^2$$

3.3 Loi des gaz parfaits

Définition. Lorsqu'un système est à l'équilibre thermodynamique, les variables d'état P , V , T et n sont reliées par une **équation d'état**.

Le modèle du gaz parfait est un modèle utilisé pour décrire les gaz à de faibles pressions et à des températures pas trop basses.

Équation d'état du gaz parfait. Dans le cas du modèle du gaz parfait, l'équation d'état est :

$$PV = nRT$$

P désigne la pression du gaz (en Pa), V le volume qu'il occupe (en m^3), n sa quantité de matière (en mol) et T sa température (en K). R est une constante physique $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque. À de plus fortes pression, on utilise l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

prenant en compte la taille des molécules (via b) et l'attraction entre celle-ci (via a).

Volumes molaires et massiques du gaz parfait.

- Le volume molaire est $V_m = V/n$, donc, d'après la loi des gaz parfaits :

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

À une température de $25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ et une pression de $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$: $V_m = 2,48 \times 10^{-2}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
L'ordre de grandeur de 25 L/mol est à retenir : il est indépendant de la nature du gaz.

- Le volume massique est $v = V/m$ soit :

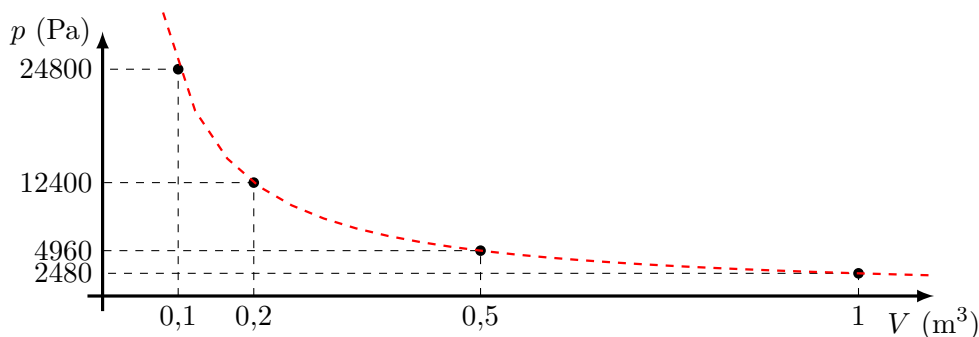
$$v = \frac{V}{n} \frac{n}{m} = \frac{RT}{Mp}$$

À une température de 25°C et une pression de 1 bar , pour l'air de masse molaire moyenne $M = 29\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,9 \times 10^{-2}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$: $v = 0,86\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. L'inverse du volume massique est la masse volumique de l'air soit environ $1,2\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (ordre de grandeur à retenir, spécifique à l'air).

3.4 Diagramme de Clapeyron

Définition. On appelle **diagramme de Clapeyron** le diagramme dans lequel on représente la pression en ordonnée et le volume en abscisse à température fixée.

Tracer le diagramme de Clapeyron d'une mole de gaz parfait à 298 K (avec valeurs numériques et axes gradués).



4 Cas des phases condensées

On appelle **phase condensée** un solide ou un liquide. Une phase condensée :

- a une masse volumique nettement plus importante qu'un gaz ;
- est peu compressible (le volume change peu lorsque la pression augmente) ;
- est peu dilatable (le volume change peu lorsque la température augmente).

Équation d'état d'une phase condensée. Le volume d'une phase condensée ne dépend pas de la pression, ni de la température :

$$\frac{V}{n} = \text{constante}$$

Le volume ne dépend que de la quantité de matière.

Volumes molaires et massiques de l'eau.

- Le volume massique est $v = V/m = 1/\rho$ où ρ est la masse volumique de l'eau.

$$v = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

- Le volume molaire est $V_m = V/n$ donc :

$$V_m = \frac{V}{m} \frac{m}{n} = v \times M$$

Avec le volume massique ci-dessus et la masse molaire $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$V_m = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque. Si on prend en compte le fait que le volume change un peu avec la pression et avec la température, on peut écrire :

$$\frac{V}{n} = V_{m,0} (1 + \xi_T (T - T_0) + \alpha (P - P_0))$$

α mesure la compressibilité et ξ_T sa dilatation thermique.

Ordres de grandeur :

- la compressibilité de l'eau est de $5 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ soit une variation relative de volume de 5×10^{-5} pour une augmentation de pression de 1 bar. Autrement dit, une variation relative de volume de 1% pour une variation de pression de 200 bars. En comparaison, la compressibilité d'un gaz dans les CNTP est de 1 bar^{-1} .
- La dilatation thermique de l'eau est de $2,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ soit une variation relative de volume de $2,5 \times 10^{-4}$ pour une augmentation de température de 1 K. Autrement dit, une variation relative de volume de 1% pour une variation de température de 40 K. En comparaison, la dilatation thermique d'un gaz dans les CNTP est de $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.