

Description d'un système à l'équilibre

Sommaire

I Introduction	3
I/A Quelques ordres de grandeur	3
I/B Échelles de description d'un fluide	3
II Description d'un système	5
II/A Système thermodynamique	5
II/B Grandeurs d'état	5
II/C Grandeurs usuelles	7
III Équilibre thermodynamique	9
III/A Équilibre de systèmes	10
III/B Conditions d'équilibres	11
IV Description d'un gaz	12
IV/A Modélisation	12
IV/B Équation d'état	12
IV/C Énergétique	15
IV/D Vitesse	16
V Phases condensées	18
V/A Modélisation	18
V/B Équation d'état	18
V/C Énergétique	19

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. <input type="checkbox"/> Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens. <input type="checkbox"/> Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple. <input type="checkbox"/> Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait. <input type="checkbox"/> Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé. <input type="checkbox"/> Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. <input type="checkbox"/> Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique. <input type="checkbox"/> Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température. <input type="checkbox"/> Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température. <input type="checkbox"/> Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait, d'une part, et une phase incompressible et indilatable d'autre part. <input type="checkbox"/> Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales. <input type="checkbox"/> Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de CLAPEYRON ou d'AMAGAT. |
|--|--|

✓ L'essentiel

📖 Définitions

<input type="checkbox"/> Échelles de description	4
<input type="checkbox"/> Système thermodynamique	5
<input type="checkbox"/> Grandeur d'état	5
<input type="checkbox"/> Grandeurs intensives et extensives	6
<input type="checkbox"/> Grandeurs massique et molaire	7
<input type="checkbox"/> Pression	8
<input type="checkbox"/> Énergie totale	8
<input type="checkbox"/> Énergie interne	8
<input type="checkbox"/> Capacité thermique à vol. constant	9
<input type="checkbox"/> Condition d'équilibre	11
<input type="checkbox"/> Gaz parfait monoatomique	12
<input type="checkbox"/> Diagramme de CLAPEYRON	14
<input type="checkbox"/> Température cinétique	15
<input type="checkbox"/> Phase condensée	18

⚙️ Propriétés

<input type="checkbox"/> Fonction d'état	5
<input type="checkbox"/> Énergie interne	9
<input type="checkbox"/> Équilibre thermique	11
<input type="checkbox"/> Équilibre mécanique	11
<input type="checkbox"/> Loi du gaz parfait	12
<input type="checkbox"/> $U_{G.P.}$	15
<input type="checkbox"/> Distribution des vitesses	16
<input type="checkbox"/> Vitesse quadratique moyenne	17
<input type="checkbox"/> Équation d'état phase condensée	18
<input type="checkbox"/> U_{cond}	19
<input type="checkbox"/> C_{cond}	19

Démonstrations

<input type="checkbox"/> $U_{G.P.}$	15
<input type="checkbox"/> Vitesse quadratique moyenne	17
<input type="checkbox"/> U_{cond}	19

Interprétations

<input type="checkbox"/> Capacité thermique à vol. constant	9
---	---

🔧 Applications

<input type="checkbox"/> Équilibre mécanique	11
<input type="checkbox"/> $\langle e_{c,i} \rangle$ gaz mono- et diatomique	15

♥️ Points importants

<input type="checkbox"/> Validité du gaz parfait	14
<input type="checkbox"/> U_{mono} et U_{dia}	15
<input type="checkbox"/> C_V du gaz parfait	16

⚠️ Erreurs communes

<input type="checkbox"/> Équilibre et isolement	10
<input type="checkbox"/> Unités	13

I Introduction

La thermodynamique s'intéresse fondamentalement à des systèmes à taille humaine, contenant un grand nombre de particules. Pour passer de nombres aux quantités de matière, on utilise le **nombre d'AVOGADRO** qui définit la mole :

Définition 7.2 : Nombre d'AVOGADRO

La quantité de matière d'un système se note n et se définit par

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A} \quad \text{en moles, mol}$$

avec N le nombre d'entités dans l'échantillon, et \mathcal{N}_A est une constante nommée **nombre d'AVOGADRO** telle que

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

I/A Quelques ordres de grandeur

Ordre de grandeur 7.1 : Molécules de quelques systèmes

Estimez le nombre de molécules dans :

1) Un verre d'eau ;

2) La salle de classe.

1) Soit $m_{\text{eau}} \approx 200 \text{ g}$ et $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

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

2) Surface $S = 80 \text{ m}^2$ et hauteur $h = 3,0 \text{ m}$ donc volume $V = 240 \text{ m}^3$; avec $\theta = 20^\circ\text{C} \Leftrightarrow T = 293 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, soit avec la loi du gaz parfait

$$n = \frac{PV}{RT} \approx 10^4 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad N = n\mathcal{N}_A = 6,0 \times 10^{27} \text{ molécules}$$

Interprétation 7.2 : Nécessité de la thermodynamique

Il y a un nombre bien trop élevé de particules à étudier ! Même les meilleures simulations de dynamique n'atteignent que 10^{12} molécules : il faudrait dix millions de millions d'ordinateurs superpuissants pour décrire un litre d'eau.

De plus, seule une infime fraction de cette information est réellement intéressante : on ne veut que quelques critères pour décrire et quantifier des phénomènes (changements d'état, transferts thermiques...)

I/B Échelles de description d'un fluide

Selon la taille du système étudié, on voit la matière avec un point de vue **continu**, où la matière est décrit par son comportement global (par exemple la mécanique), ou **discontinu** (ou **discret**), où la matière est vue comme la somme de ses constituants élémentaires (par exemple l'architecture de la matière). Ceci est caractérisé par la **distance entre les molécules** :



Ordre de grandeur 7.2 : Distances intermoléculaires

À pression et température normales :

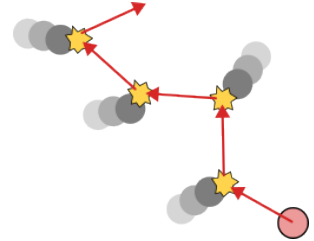
- ◇ Dans un liquide ou un solide : $d \approx 10^{-10} \text{ m}$
- ◇ Dans un gaz : $d \approx [10^{-8} ; 10^{-7}] \text{ m}$

Une autre manière de la décrire est le **libre parcours moyen** :



Définition 7.3 : Libre parcours moyen

Le **libre parcours moyen** d'une particule, noté ℓ^* , est la distance moyenne qu'elle parcourt entre **deux collisions successives**.



Ordre de grandeur 7.3 : Libre parcourt moyen

Dans un gaz, $\ell^* \approx 0,1 \mu\text{m}$; dans un liquide, $\ell^* \approx 1 \text{ nm}$.



♥ Définition 7.4 : Échelles de description

Un système peut avoir des comportements très différents suivant sa taille caractéristique, appelée **échelle**. On distingue deux extrêmes :

- ◇ **Microscopique** : celle des particules élémentaires du système, de l'ordre de 10^{-10} m . À cette échelle, la matière est discontinue, et caractérisée par une collection de positions et de vitesses individuelles.
- ◇ **Macroscopique** : c'est notre échelle, d'ordre de grandeur de 1 m . La matière paraît continue, et peut être décrite par des **paramètres d'état** (voir plus loin).

On introduit entre les deux une nouvelle échelle :

- ◇ **Mésoscopique** : c'est l'échelle intermédiaire, de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Elle est :
 - ▷ **Ni trop petite** : elle contient un grand nombre de particules et on peut y définir des **valeurs moyennes** ;
 - ▷ **Ni trop grande** : elle est quasi-ponctuelle à l'échelle macroscopique pour rendre compte des **inhomogénéités** des paramètres d'état.



Application 7.2 : Échelles

Déterminer pour la salle de cours un volume macroscopique, microscopique et enfin mésoscopique.

- ◇ **Macroscopique** : L'ensemble de la salle, soit 240 m^3
- ◇ **Microscopique** : Cube de côté $0,1 \mu\text{m}$
- ◇ **Mésoscopique** : Cube de côté 1 mm



Exemple 7.1 : Radiateur

Le chauffage d'une classe en hiver constitue un exemple de situation où une modélisation à l'échelle mésoscopique est intéressante. La température n'est pas uniforme dans toute la classe : vous savez très bien qu'il fait plus chaud près du radiateur !

Une modélisation macroscopique ne permet donc pas de décrire comment se répartit la température dans la salle. Cependant, il n'est pas non plus nécessaire de recourir à une modélisation microscopique et de décrire le mouvement de chaque molécule de l'air lorsqu'elle s'approche ou s'éloigne du radiateur. Une modélisation où la température est supposée uniforme dans chaque volume mésoscopique est la plus adaptée, et conduit à des résultats en excellent accord avec l'expérience.

II Description d'un système

II/A Système thermodynamique



♥ Définition 7.5 : Système thermodynamique

On appelle **système thermodynamique** tout système physique constitué d'un **très grand nombre de particules microscopiques**, séparé de l'**extérieur** par une **surface de contrôle**, matérielle ou fictive. Selon le type d'échanges *via* la surface de contrôle, on dit qu'il est :

Type	Échange de matière	Échange d'énergie
Ouvert	✓	✓
Fermé	✗	✓
Isolé	✗	✗

II/B Grandeurs d'état

II/B) 1 Définition



♥ Définition 7.6 : Grandeur d'état

Une **grandeur d'état** (ou paramètre d'état) est un paramètre qui permet de **caractériser l'état d'un système**.

Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes servent à caractériser complètement le système : on les appelle **variables d'état**. Ainsi, les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées **fonctions d'état**.



♥ Propriété 7.2 : Fonction d'état

Une fonction d'état ne dépend **que de l'état actuel du système**, *via* les variables d'état ; ainsi, **elle ne dépend pas du chemin suivi**.



Exemple 7.2 : Grandeur d'état pour un appartement

On prend comme système l'air contenu dans une pièce d'appartement. Pour le caractériser totalement, on peut indiquer plusieurs informations :

- ◇ Son volume V ;
- ◇ Sa température R ;
- ◇ Sa pression P ;
- ◇ Sa quantité de matière n .



Remarque 7.1 : Paramètres micro et mésoscopique

Certains paramètres d'état ne correspondent ainsi qu'à une vision microscopique, alors que d'autres ne peuvent être définis que sur un **grand nombre de molécules**.

- ◇ **Paramètres micro** : vitesse des molécules, libre parcourt moyen, nombre de molécules ;
- ◇ **Paramètres méso/macro** : température, pression, volume, vitesse globale.

II/B) 2 Grandeurs intensives et extensives



♥ Définition 7.7 : Grandeurs intensives et extensives

Soit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 identiques, avec une grandeur d'état X telle que $X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$. Elle est dite :

Extensive

Elle est **proportionnelle** à la quantité de matière :

$$X_{\Sigma_1+\Sigma_2} = X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2} = 2X_{\Sigma_1}$$

Intensive

Elle ne **dépend pas** de la quantité de matière :

$$X_{\Sigma_1+\Sigma_2} = X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$$



Interprétation 7.3 : Grandeurs intensives et extensives

En pratique, on retiendra qu'une grandeur **extensive** caractérise l'**ensemble du système**, alors qu'une grandeur *intensive* peut être définie *localement*, en tout point du système



Exemple 7.3 : Grandeurs intensives et extensives

- ◇ **Extensive** : masse, volume, charge électrique, énergie
- ◇ **Intensive** : température, pression, masse volumique, concentration

En ouvrant la porte entre deux pièces, on augmente le volume mais pas la température ! On peut définir la température en un point, mais pas le volume en un point.



Remarque 7.2 :

Il existe des grandeurs ni intensives ni extensives, par exemple V^2 ou \sqrt{m} , mais elles sont très occasionnelles.



Définition 7.8 : Équation d'état

Une relation reliant des grandeurs d'état entre elles s'appellent une **équation d'état**, telle qu'il existe une fonction f telle que $f(\text{var}) = 0$.

Lorsqu'il existe une équation d'état, alors l'une des grandeurs devient une fonction d'état, puisqu'elle peut se déduire des trois autres via l'équation d'état.

Exemple 7.4 : Équations d'état

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{et} \quad c = \frac{n}{V}$$

♥ Définition 7.9 : Grandeurs massique et molaire

À une grandeur extensive X , on associe une grandeur :

Massique x

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

Molaire X_m

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

et les grandeurs x et X_m sont alors **extensives**.

♥ Ordre de grandeur 7.4 : Grandeurs massique et molaire pour l'eau et pour l'air

◇ À température et pression ambiantes pour l'eau liquide, de $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = \frac{V}{m} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = \frac{V}{n} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

◇ À température et pression ambiantes pour l'air, de $M(\text{air}) = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\rho = 1,23 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = \frac{V}{m} = 0,77 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = \frac{V}{n} = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II/C Grandeurs usuelles

II/C) 1 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 particules sont désordonnés.

Définition 7.10 : Température

La **température T** est une grandeur qui mesure l'**énergie d'agitation thermique** moyenne des particules microscopiques. Elle s'exprime en kelvins de symbole K

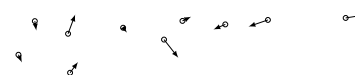


FIGURE 7.1 – Agitation thermique.

Remarque 7.3 : Température

◇ On dit **kelvin** et non ~~degré kelvin~~.

◇ On note souvent θ la température en degrés Celsius, tel que

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

II/C) 2 Pression

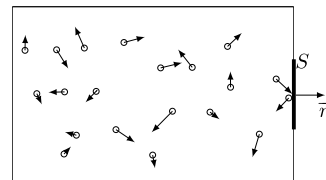
Lorsque les particules frappent la paroi à cause de l'agitation thermique, celle-ci subit une force, d'autant plus grande que la surface l'est. La particule fait alors demi-tour : elle a donc subi une force dirigée vers l'intérieur. Par action-réaction, elle a exercé une force dirigée vers l'**extérieur**, d'autant plus grande que sa quantité de mouvement l'était.

♥ Définition 7.11 : Pression

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

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

Son unité est le pascal de symbole Pa, tel que $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$.



Remarque 7.4 : Pression

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

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

II/C) 3 Énergie interne

La thermodynamique permet une nouvelle approche des systèmes, en se basant sur des études énergétiques plus poussées que nous ne l'avons fait jusque-là en mécanique. Notamment, on traite les échanges de chaleur avec la thermodynamique. Il faut pour ça un nouveau « type » d'énergie :

♥ Définition 7.12 : Énergie totale

L'énergie totale d'un système thermodynamique a deux composantes :

- ◇ **Macroscopique** : c'est l'énergie mécanique \mathcal{E}_m ;
- ◇ **Microscopique** : c'est l'énergie interne U .

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_m + U$$

Même en considérant un système macroscopiquement au repos ($\mathcal{E}_c = 0$), il a de l'énergie interne. Une partie de l'énergie interne provient justement du mouvement microscopique des molécules, traduit par **l'agitation thermique** : chacune possédant une énergie cinétique, le système total a nécessairement une contribution cinétique à son énergie interne.

Le reste de l'énergie provient des **interactions internes**. On admet qu'elles sont **conservatives**, et on y associe donc une énergie potentielle microscopique. Ainsi,

♥ Définition 7.13 : Énergie interne

L'énergie interne U d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles microscopiques :

$$U = e_c + e_p \quad \text{avec} \quad e_c = \sum_i e_{c,i} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

♥ Propriété 7.3 : Énergie interne

L'énergie interne est une **fonction d'état**, et dépend en général de n , T et V :

$$U = U(n, T, V)$$

II/C) 4 Capacité thermique

♥ Définition 7.14 : Capacité thermique à vol. constant

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé la grandeur **extensive** :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

C'est donc la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température, **tous les autres paramètres étant constants**.

On définit alors également les capacité thermique **massique** et **molaire** (intensives) à volume constant :

$$c_V = \frac{C_V}{m} \quad \text{et} \quad C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

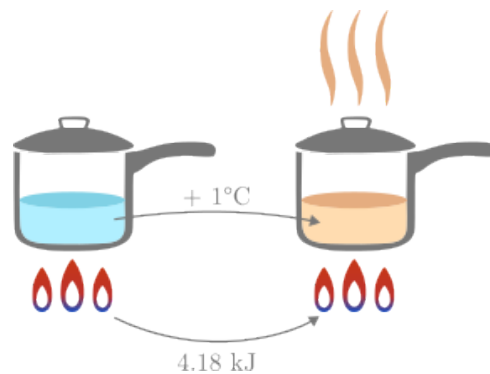
♥ Interprétation 7.4 : Capacité thermique à vol. constant

La capacité thermique représente l'aptitude d'un système à absorber ou restituer de la chaleur au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

Par exemple, La capacité thermique massique de l'eau est

$$c_{V,\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

Ce qui veut dire que pour élever la température d'une casserole contenant 1 kg d'eau de $\Delta T = 1 \text{ K} = 1^\circ\text{C}$, il faut apporter une énergie de 4,18 kJ.



Remarque 7.5 : Calorie

C'est de là que vient la définition de la calorie : c'est l'énergie à apporter à 1 g d'eau liquide sous 1 bar, soit 4,18 J !

III Équilibre thermodynamique

Donner une définition ferme de l'équilibre thermodynamique sans recours à une théorie plus élaborée (la physique statistique) est loin d'être aisé. Par conséquent, ce paragraphe donne davantage de caractérisations que de strictes définitions.

III/A Équilibre de systèmes

Herbet CALLEN, l'un des fondateurs de la formulation moderne de la thermodynamique, définit l'équilibre de la manière suivante :

Un système est dit dans un état d'équilibre thermodynamique si son état n'évolue pas si il est brusquement isolé de l'environnement extérieur ou coupé en deux par une paroi quelle qu'elle soit.

Cette définition est claire sur le plan conceptuel, mais pas la plus utile en pratique. . . À notre niveau, il vaut mieux retenir et utiliser une caractérisation en termes de variables d'état.

Définition 7.15 : Équilibre thermodynamique

Un système est dans un état d'**équilibre thermodynamique** lorsque toutes ses **variables d'état** sont **uniformes** (dans l'espace) et **constantes** (dans le temps).

♥ Attention 7.2 : Équilibre et isolement

Équilibre \neq isolé

Un système peut être à l'équilibre tout en continuant à échanger de la matière ou de l'énergie avec l'extérieur. Par exemple, l'air contenu dans une pièce aérée se renouvelle sans cesse donc c'est un système ouvert, mais la température et la pression ne varient pas à l'équilibre.

C'est même **l'échange permanent** qui permet souvent l'équilibre (sinon à 44 personnes dans une salle, elle chauffe!)

On définira plus loin des équilibres **instantanés**, où les variables d'état sont uniformes mais varient dans le temps.

Définition 7.16 : Équilibre entre deux systèmes

Deux systèmes sont dits **en équilibre l'un avec l'autre** si ils sont **individuellement** à l'équilibre et si les échanges d'énergie entre les deux systèmes sont terminés ou se compensent.

Exemple 7.5 :

De l'eau contenu dans un verre posé sur une table depuis longtemps est en équilibre thermodynamique avec l'air de la pièce. La température dans l'eau et dans l'air est la même, il n'y a donc pas de transfert thermique, et il n'y a pas plus d'échange d'énergie mécanique.

Contre-exemples

Glaçon sorti du congélateur : température pas constante.

Mur de maison en hiver : comme la température extérieure n'est pas égale à la température dans la maison, la température n'est pas uniforme dans le mur et il y a un transfert thermique au travers du mur. Cependant, si la différence des températures entre dedans et dehors est constante, la répartition de température dans le mur peut ne pas dépendre du temps.

III/B Conditions d'équilibres

♥ Définition 7.17 : Condition d'équilibre

L'équilibre thermodynamique se caractérise par 3 types d'équilibres :

- 1) **Équilibre physico-chimique** : sa composition est **constante** (pas de transformation) ;
- 2) **Équilibre thermique** : sa température est **uniforme** et **constante** ;
- 3) **Équilibre mécanique** : pas de mouvement de matière à l'échelle du système

♥ Propriété 7.4 : Équilibre thermique

Deux systèmes en équilibre thermique l'un avec l'autre n'échangent **pas de chaleur** ; ainsi,

Deux systèmes en équilibre thermique ont même température : $T_1 = T_{\text{ext}}$

Déterminer si deux systèmes sont en équilibre mécanique est un peu plus subtil que pour l'équilibre thermique, et il n'y a pas de critère universel analogue à l'égalité des températures. Une caractérisation possible passe par l'étude de la paroi séparant les deux systèmes.

♥ Propriété 7.5 : Équilibre mécanique

Deux systèmes sont en équilibre mécanique si et seulement si la paroi les séparant est **immobile** ; autrement dit

$$\sum_i \vec{F}_{\text{ext},i}^{\text{paroi}} = \vec{0}$$

♥ Application 7.3 : Équilibre mécanique

Un récipient est séparé de l'extérieur par un piston mobile de masse m . On appelle P_0 la pression extérieure. Déduire de la condition d'équilibre mécanique la pression P_1 dans le récipient.

◇ **Système** = {piston} de masse m , $\mathcal{R}_{\text{labo}}$ galiléen et repère cartésien, \vec{u}_z vertical ascendant.

◇ **Forces** : Il subit $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$, la force de pression de l'intérieur $\vec{F}_{\text{int}} = P_1 S \vec{u}_z$ et celle de l'extérieur $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_0 S \vec{u}_z$.

◇ Équilibre $\Rightarrow \sum_i \vec{F}_{\text{ext},i} = \vec{0} \Leftrightarrow P_1 S = P_0 S + mg$

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

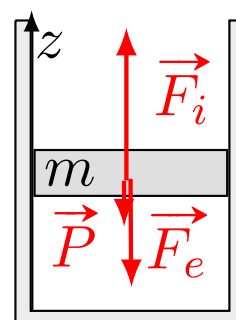


FIGURE 7.2 – Schéma piston.

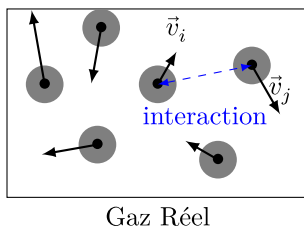
IV Description d'un gaz

IV/A Modélisation

♥ Définition 7.18 : Gaz parfait monoatomique

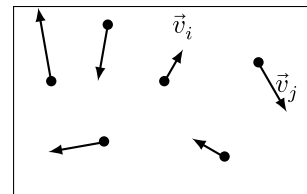
Le modèle du **gaz parfait monoatomique** implique les hypothèses suivantes :

- ◇ Il n'est constitué que de molécules à **un seul atome** ;
- ◇ Les atomes sont **assimilés à des points** ;
- ◇ Les atomes sont **sans interaction** les uns avec les autres.



Gaz Réel

FIGURE 7.3 – Gaz réel.



Modèle du gaz parfait

FIGURE 7.4 – Gaz parfait.

Remarque 7.6 : Gaz parfait

- ◇ Ainsi la nature du gaz (composition chimique des particules le constituant) ne joue aucun rôle. C'est pourquoi rigoureusement il faut parler *du* gaz parfait et non *des* gaz parfaits.
- ◇ La condition de ponctualité revient à négliger la taille des atomes devant la distance intermoléculaire.
- ◇ La condition de non-interaction revient à supposer que la distance intermoléculaire est grande devant la distance caractéristique des forces en jeu (principalement celles de VAN DER WAALS).
- ◇ En pratique, un gaz parfait est un **gaz dilué** ou bien issu de la famille des gaz nobles (comme l'argon).

IV/B Équation d'état

IV/B) 1 Gaz parfait

À l'équilibre thermodynamique, les variables d'état P , V , T et n décrivant le gaz sont reliées par une équation d'état, aussi appelée **loi du gaz parfait** :

♥ Propriété 7.6 : Loi du gaz parfait

Lorsque la pression est assez faible ($\lesssim 1$ bar) et à des températures assez élevées, les grandeurs physiques décrivant un gaz sont reliées par l'équation d'état¹ :

$$PV = nRT \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P \text{ en Pa} \\ V \text{ en m}^3 \\ n \text{ en mol} \\ T \text{ en Kelvin (K)} \end{cases}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

la constante du gaz parfait

♥ Attention 7.3 : Unités

Faites particulièrement attention aux unités ici ! Le volume n'est pas en litres, ni la pression en bars !

Remarque 7.7 :

Les termes de cette équation sont **homogènes à des énergies** :

$$[PV] = \text{J} \quad \text{et} \quad [nRT] = \text{J}$$

Application 7.4 : Seringue

On considère une seringue cylindrique de 10 cm de long et de 2,5 cm de diamètre, contenant 0,250 g de diazote de masse molaire $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à la température $T = 20^\circ\text{C}$.

- 1) Calculer le volume de la seringue
- 2) Calculer la quantité de matière dans la seringue
- 3) Calculer la pression exercée par le diazote dans la seringue

$$1) \quad V = \pi \frac{d^2}{4} \times \ell = \underline{49 \text{ cm}^3}$$

$$2) \quad n_{\text{N}_2} = m_{\text{N}_2} / M(\text{N}_2) = \underline{8,93 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$3) \quad P = \frac{nRT}{V}$$

avec $\begin{cases} n = 8,93 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ T = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K} \\ V = 49 \text{ cm}^3 = 49 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \end{cases}$

A.N. : $P = \underline{4,4 \times 10^5 \text{ Pa} = 4,4 \text{ bars}}$

IV/B) 2 Pertinence expérimentale

La pertinence du modèle du gaz parfait se fonde sur des observations expérimentales : les premières observations du XVIII^e siècle ont conduit AVOGADRO à formuler l'équation d'état ci-dessus en 1811, qui a ensuite été testée pendant tout le XIX^e siècle. Aujourd'hui, l'écart au modèle du gaz parfait s'analyse dans le diagramme d'AMAGAT, introduit par AMAGAT au début du XX^e siècle.

Définition 7.19 : Isotherme d'AMAGAT

Une **isotherme d'AMAGAT** d'un fluide est une courbe représentant PV_m en fonction de P pour une température donnée : si le gaz est **parfait**, alors l'isotherme est une droite **horizontale** d'ordonnée $y = RT$:

$$(PV_m)_{\text{G.P.}} = RT$$

1. On a en effet $PV - nRT = 0$, soit $f(P, V, T, n) = 0$.

Exemple 7.6 : Diagrammes d'AMAGAT

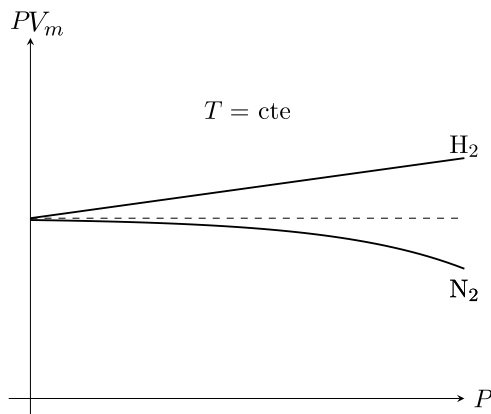


FIGURE 7.5 – Diagramme d'AMAGAT pour deux gaz distincts à faible pressions.

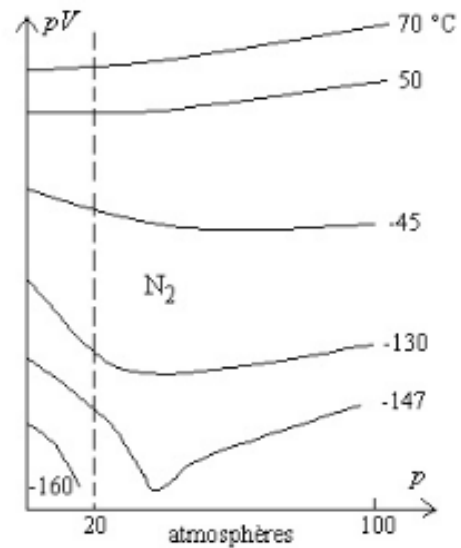


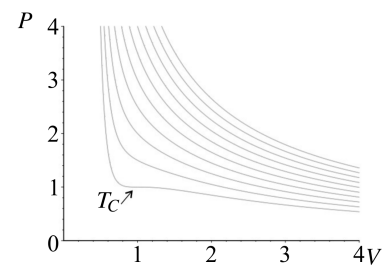
FIGURE 7.6 – Diagramme d'AMAGAT pour le diazote à différentes températures.

♥ Définition 7.20 : Diagramme de CLAPEYRON

On appelle **diagramme de CLAPEYRON** les diagrammes (P,V) , c'est-à-dire dans lequel on représente la pression en ordonnée et le volume en abscisse, à température constante : si le gaz est **parfait**, alors l'isotherme T_0 est une **parabole** d'ordonnée $y = nRT_0/V$:

$$(P)_{G.P.} = \frac{nRT_0}{V}$$

Exemple 7.7 :

FIGURE 7.7 – Isothermes réelles en (P,V) .

♥ Important 7.5 : Validité du gaz parfait

- ◇ Il existe un écart entre la courbe réelle et la courbe du gaz parfait, et cet écart dépend de la température ;
- ◇ L'allure précise diffère d'un gaz à l'autre, mais toutes les courbes d'**Amagat** de différents gaz à même température se regroupent à basse pression ;

Ainsi, le modèle du gaz parfait est valide à faible pression et haute température :

$$P \ll P_{\text{critique}}$$

et

$$T \gg T_{\text{critique}}$$

Remarque 7.8 :

À de plus fortes pressions, 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 les forces d'attraction entre elles (*via* a).

IV/C Énergétique

IV/C) 1 Énergie interne

♥ Définition 7.21 : Température cinétique

La température T d'un gaz parfait monoatomique est une mesure macroscopique de l'agitation des molécules selon **tous leurs degrés de liberté** D :

$$\langle e_{c,i} \rangle = D \times \frac{1}{2} k_B T$$

avec D le nombre de degrés de liberté, et k_B la **constante de BOLTZMANN** :
 $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

♥ Application 7.5 : $\langle e_{c,i} \rangle$ gaz mono- et diatomique

Déterminer les degrés de liberté puis l'énergie cinétique microscopique moyenne d'un gaz :

- 1) monoatomique ; 2) diatomique rigide.

1) gaz monoatomique : Il n'y a que 3 degrés de liberté, ceux de translation selon x , y et z , soit

$$\langle e_{c,i} \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow e_c = \sum_{i=1}^N \langle e_{c,i} \rangle \Leftrightarrow e_c = \frac{3}{2} \cdot N k_B \cdot T$$

2) gaz diatomique rigide : Il y a trois degrés de libertés de translation, et **deux degrés de rotation** :



FIGURE 7.8 – Degrés de libertés gaz diatomique.

$$\langle e_{c,i} \rangle = (3 + 2) \times \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow e_c = \sum_{i=1}^N \langle e_{c,i} \rangle \Leftrightarrow e_c = \frac{5}{2} \cdot N k_B \cdot T$$

♥ Propriété 7.7 : $U_{G.P.}$

Puisqu'il n'existe aucune interaction entre les molécules, la seule source d'énergie possible est leur **énergie cinétique** :

$$U = e_c + \underbrace{e_p}_{=0} \Leftrightarrow U = \frac{D}{2} n R T \quad R = k_B \mathcal{N}_A$$

♥ Démonstration 7.2 : $U_{G.P.}$

$$U = e_c = N \langle e_{c,i} \rangle = \frac{D}{2} \cdot N k_B T, \quad N = n \mathcal{N}_A$$

$$\Rightarrow U = \frac{D}{2} \times n \underbrace{\mathcal{N}_A k_B}_{=R} T = \frac{D}{2} n R T \quad \blacksquare$$

♥ Important 7.6 : U_{mono} et U_{dia}

Gaz parfait monoatomique

$$U_{\text{mono}} = \frac{3}{2} n R T$$

Gaz parfait diatomique

$$U_{\text{dia}} = \frac{5}{2} n R T$$



Remarque 7.9 : Énergie interne d'un gaz parfait

- ◇ U est bien une grandeur **extensive**, puisque **proportionnelle à n** .
- ◇ L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend **que de la température** :

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{D}{2}RT \Leftrightarrow \boxed{U_m = U_m(T)}$$

IV/C) 2 Capacité thermique

En appliquant la définition 7.14, on trouve



♥ Important 7.7 : C_V du gaz parfait

Gaz parfait monoatomique

$$C_V = \frac{3}{2}nR \Leftrightarrow C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

Gaz parfait diatomique

$$C_V = \frac{5}{2}nRT \Leftrightarrow C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$



Application 7.6 : Capacité thermique de l'air

L'air est composé à 78% de diazote, 21% de dioxygène et 1% d'argon. Calculer sa capacité thermique molaire. Comparer à la capacité thermique molaire d'un gaz purement diatomique et conclure.

C_V étant extensive, on peut sommer les C_V des gaz individuels :

$$\begin{aligned} C_V &= 0,78n \times \frac{5}{2}R + 0,21n \times \frac{5}{2}R + 0,01n \times \frac{3}{2}R \\ \Rightarrow C_{V,m} &= 0,78 \times \frac{5}{2}R + 0,21 \times \frac{5}{2}R + 0,01 \times \frac{3}{2}R \\ \Rightarrow \underline{C_{V,m} = 20,70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} &\approx 20,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

D'un point de vue thermodynamique, on peut considérer l'air comme un gaz parfait diatomique.

IV/D Vitesse



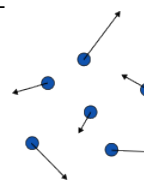
♥ Propriété 7.8 : Distribution des vitesses

En observant un gaz, que ce soit micro- ou macroscopiquement,

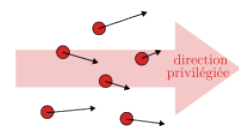
- ◇ Aucune direction n'est privilégiée ;
- ◇ L'observation ne dépend pas du lieu choisi.

On dit qu'il y a :

- ◇ **Isotropie** : les vitesses sont orientées dans toutes les directions, de manière aléatoire et uniforme ;
- ◇ **Homogénéité** : leur répartition est la même en tout point de l'espace.



isotrope



anisotrope

On observe alors une répartition suivant une densité de probabilité de la forme :

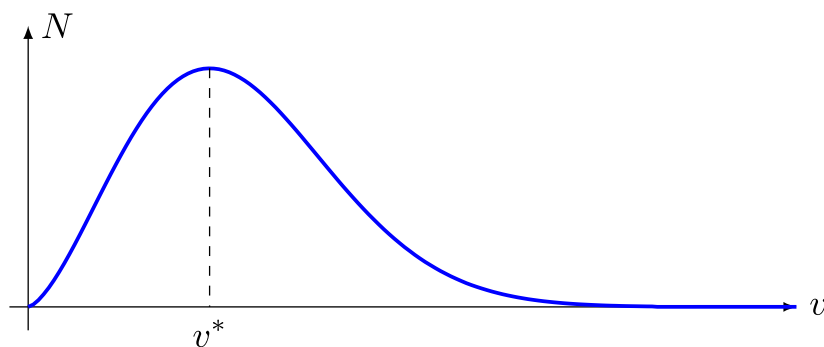


FIGURE 7.9 – Distribution des vitesses dans un gaz.

Ainsi, la **vitesse vectorielle moyenne** est nulle (par isotropie), mais on note une valeur de vitesse scalaire de plus haute probabilité que les autres, qui va nous servir pour décrire tout le gaz :

♥ Propriété 7.9 : Vitesse quadratique moyenne

De l'étude énergétique d'un gaz et des propriétés de la distribution de vitesse, on en déduit la **vitesse quadratique moyenne** des molécules d'un gaz monoatomique :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

♥ Démonstration 7.3 : Vitesse quadratique moyenne

D'une part :

$$\langle e_{c,i} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

D'autre part :

$$\langle e_{c,i} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m v^{*2}$$

Pour l'ensemble :

$$\frac{1}{2} n \underbrace{m \mathcal{N}_A}_{=M} v^{*2} = \frac{3}{2} n \underbrace{\mathcal{N}_a k_B}_{=R} T \quad \left. \vphantom{\frac{1}{2} n m \mathcal{N}_A v^{*2}} \right\} \times N = n \mathcal{N}_A$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2} M v^{*2} = \frac{3}{2} R T$$

■

Ordre de grandeur 7.5 : v^*

Calculez v^* pour :

1) L'air à 25 °C ;

2) L'air à 0 °C ;

$$\begin{cases} T = 300 \text{ K} \\ M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \Rightarrow \underline{v^* \approx 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\begin{cases} T = 273 \text{ K} \\ M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \Rightarrow \underline{v^* \approx 480 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

V Phases condensées

V/A Modélisation

♥ Définition 7.22 : Phase condensée

On dit qu'une phase est **condensée** lorsqu'elle possède une **grande masse molaire** (ou volumique), ce qui implique qu'elle occupe un volume défini. On dit de plus qu'elle est :

Incompressible

Son volume ne dépend pas de la pression :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{n,T} = 0$$

Indilatable

Son volume ne dépend pas de la température :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{n,P} = 0$$

Autrement dit, une phase **incompressible et indilatable** de quantité de matière n fixée **ne peut changer de volume**.

V/B Équation d'état

♥ Propriété 7.10 : Équation d'état phase condensée

Elle se déduit de sa définition de la phase : le volume ne dépend que de la quantité de matière, soit

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

Remarque 7.10 :

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

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

avec $\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,n}$ la compressibilité isotherme, et $\alpha_P = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,n}$ la dilatation thermique.

Ordre de grandeur 7.6 : Comparaison aux gaz

TABEAU 7.1 – Évolution relative de volume pour une même variation selon la phase.

Phase	$\alpha_P \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\chi_T \text{ (bar}^{-1}\text{)}$	dV / V	
			$\Delta T = 10 \text{ K}$	$\Delta P = 1 \text{ bar}$
Eau	$2,0 \times 10^{-4}$	5×10^{-5}	0,2%	0,005%
Gaz	3×10^{-3}	1	3%	100%

V/C Énergétique

V/C) 1 Énergie interne

♥ Propriété 7.11 : U_{cond}

Comme pour le G.P., l'énergie interne molaire d'une phase condensée incompressible et indilatable **ne dépend que de la température** :

$$U_m^{\text{cond}} = \frac{U}{n} = U_m(T)$$

♥ Démonstration 7.4 : U_{cond}

Ne pouvant changer de volume, son énergie ne peut déjà dépendre que de n et T :

$$U = U(n, T)$$

Or, l'énergie interne est extensive, donc proportionnelle à n , soit

$$U(n, T) = nU_m(T) \quad \blacksquare$$

V/C) 2 Capacité thermique

♥ Propriété 7.12 : C_{cond}

Par définition, la proportionnalité entre U et T est la capacité thermique :

$$C_{V,m}^{\text{cond}} = \frac{dU_m^{\text{cond}}}{dT} \Leftrightarrow U_m^{\text{cond}} = C_{V,m}^{\text{cond}} T$$

Ordre de grandeur 7.7 : Capacités thermiques phases condensées

Élément	Eau ²	Bois	Fer	Aluminium	Cuivre
$c \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$	4180	1000 ; 2000	444	897	385

2. À connaître absolument !