

## 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  $20^\circ \text{C}$  donc  $293 \text{ K}$  et la pression de 1 bar donc  $10^5 \text{ Pa}$ . 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

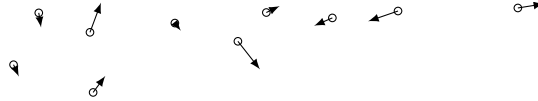
### 2.1 Définition

**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  $\theta$  la température en degrés Celsius, et on a :

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

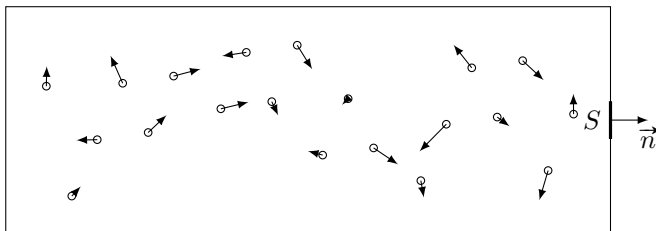
À l'équilibre thermique, la température est uniforme dans tout le système.

#### 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 :

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

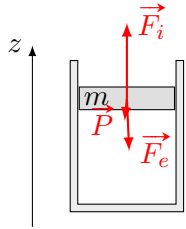
L'unité de  $P$  est le pascal (symbole Pa) :  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ .

**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  $10 \text{ cm}^2$ , on trouve une différence  $P_1 - P_0$  de  $10^3 \text{ Pa}$ .

**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  $\text{m}^3$ ) ;
- 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 :

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

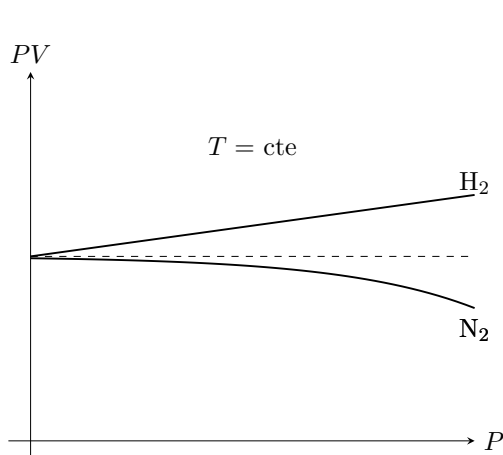
On n'utilise pas la notation  $m_m$  : on garde la notation  $M$  pour la masse molaire.

## 3 Description d'un gaz

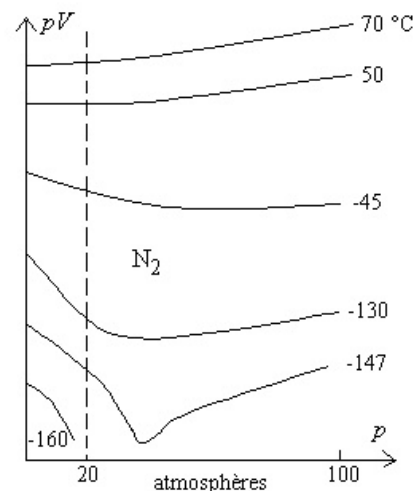
### 3.1 Comportement expérimental d'un gaz

**Bref historique :**

- au XVII<sup>ème</sup> 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.

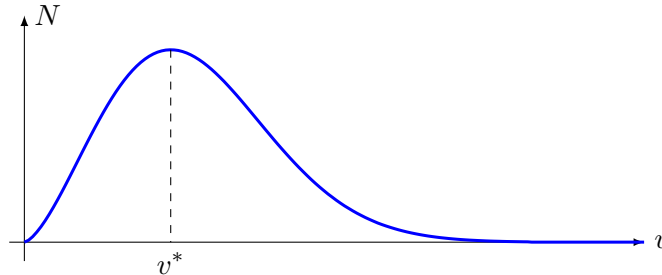
### 3.2 Comportement microscopique

**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  $1 \text{ nm}$ .

**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 :

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

### 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  $\text{m}^3$ ),  $n$  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  $25\text{ L/mol}$  est à retenir : il est indépendant de la nature du gaz.

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

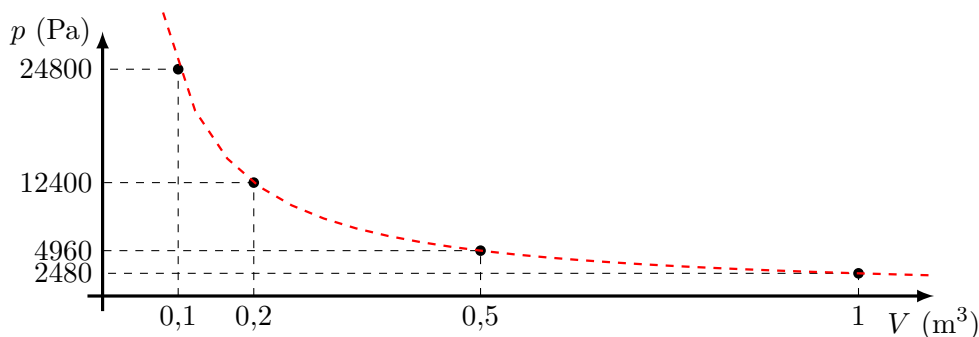
$$v = \frac{V}{n} \frac{n}{m} = \frac{RT}{Mp}$$

À une température de  $25^\circ\text{C}$  et une pression de  $1\text{ bar}$ , 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  $298\text{ K}$  (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  $\rho$  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 :

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

$\alpha$  mesure la compressibilité et  $\xi_T$  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  $5 \times 10^{-5}$  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  $1 \text{ bar}^{-1}$ .
- 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  $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .