

# Introduction thermo

## 1 Généralités sur la matière

### 1.1 États physiques

Il existe trois états physiques : solide, liquide et gazeux.

Les liquides et les gaz sont des fluides : ils n'ont pas de forme propre, ils peuvent s'écouler ; alors que dans un solide, chaque atome a une position moyenne bien définie.

Les solides et les liquides forment les phases condensées : les atomes sont « entassés » les uns contre les autres. Les phases condensées ne sont que très peu compressibles, contrairement aux gaz.

L'ordre de grandeur de la densité de particules  $n^*$ , en nombre de particules par  $m^3$ , est de  $10^{28} m^{-3} - 10^{29} m^{-3}$  pour les phases condensées, et pour les gaz, à température et pression « ambiantes »,  $n^*$  de l'ordre de  $10^{25} m^{-3}$ . On retrouve cet écart d'ordre de grandeur dans les masses volumiques. On a en effet, pour un gaz,  $\mu \sim 1 kg \cdot m^{-3}$ , et, pour une phase condensée,  $\mu \sim 10^3 - 10^4 kg \cdot m^{-3}$ .

On peut déduire de ces données la distance moyenne entre deux atomes, en utilisant  $d \sim (n^*)^{-\frac{1}{3}}$  : on voit ainsi qu'elle est de l'ordre de 10 fois plus grande dans un gaz que dans une phase condensée.

### 1.2 Agitation thermique

Dans toute matière, les atomes sont en mouvement, d'autant plus que la température est élevée. Dans un gaz, le mouvement des particules est aléatoire, constitué de trajectoires rectilignes et de chocs ; dans un solide les atomes oscillent autour de leur position moyenne.

Pour l'air dans des conditions ambiantes de pression et de température, la vitesse des particules est de l'ordre de  $500 m \cdot s^{-1}$ . La fréquence des chocs est de l'ordre de  $10^9 s^{-1}$  (une particule subit de l'ordre de 1 milliard de collisions par seconde !)

### 1.3 Température

**Propriété fondamentale :** *Deux corps initialement à des températures différentes mis en contact thermique finissent par égaliser leurs températures en échangeant de l'énergie.*

Les thermomètres fonctionnent sur ce principe : ils doivent être à la même température que l'objet dont on veut mesurer la température.

Les unités de la température sont le Kelvin, on note alors la température  $T$ , et le °C, et on note alors  $t$  la température.  $T = t + 273,15$ . Le zéro absolu correspond à  $T = 0 K$ , soit  $t = -273,15 °C$

**Aspects microscopiques de la température :** La température est liée à l'agitation thermique. Plus précisément, la grandeur associée au mouvement des particules qui possède la propriété requise pour une température est l'énergie cinétique moyenne associée à la translation ;

$$\langle e_c \rangle_{translation} = \frac{3}{2} k_B T$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann.  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ .  $k_B = \frac{R}{N_A}$

On peut relier simplement la température à la *vitesse quadratique moyenne*, notée  $u$  et définie par  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  (il s'agit d'une moyenne faite sur toutes les particules du gaz, qui ont toutes des vitesses différentes) :

$$\langle e_c \rangle_{translation} = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m}{2} u^2$$

Et, par définition,  $\langle e_c \rangle_{translation} = \frac{3}{2} k_B T$ . Donc,

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

Et donc,

$$u = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

On peut aussi écrire  $u = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$ , car  $\frac{k_B}{m} = \frac{k_B N_A}{m N_A} = \frac{R}{M}$

En faisant l'application pour une molécule de  $O_2$  à  $300 K$ , on trouve  $u = 480 m.s^{-1}$

## 2 Modèle du gaz parfait

### 2.1 Hypothèses et validité

L'hypothèse principale que l'on fait est que l'on néglige les forces attractives entre les particules.

En effet, il y a systématiquement des interactions attractives entre les atomes ou les molécules, que l'on appelle forces de Van der Waals, et dont la dépendance avec la distance  $r$  entre deux particules est en  $\frac{1}{r^6}$ .

L'hypothèse secondaire est que l'on néglige le volume propre des particules (pour un gaz dans les conditions usuelles, la distance entre les particules étant de l'ordre de 10 fois la taille des particules, le volume propre est de l'ordre de 1/1000 du volume du gaz).

Il est d'autant plus légitime de négliger les forces de Van der Waals que la distance moyenne entre les particules est grande, donc que  $n^*$  est faible. Le modèle constitue donc une bonne approximation d'autant plus que  $n^*$  est faible, c'est à dire que le gaz est dilué.

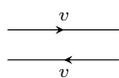
**Remarque :** L'équation des gaz parfaits donne

$$n^* = \frac{N}{V} = N_A \frac{n}{V} = N_A \frac{P}{R T}$$

L'approximation est donc d'autant meilleure avec une pression faible et une température élevée.

### 2.2 Pression cinétique

Dans un gaz, la pression résulte de l'effet moyen des collisions, c'est à dire du mouvement d'agitation thermique. Les particules poussent la paroi, à la façon d'une balle de tennis sur une paroi mobile ; la paroi bouge. On va calculer la pression cinétique.

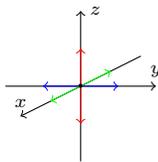


$$p = m v \quad \Delta p = 2 m v \quad f = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

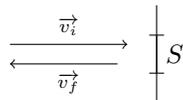
Le principe du calcul de cette pression cinétique consiste en la variation de quantité de mouvement des particules incidentes sur une surface  $S$  pendant un temps  $\Delta t$ .

On considère un modèle simplifié de distributions des vitesses :

- Toutes les particules ont la même vitesse  $u$ , que l'on prend égale à la vitesse quadratique moyenne.
- On fixe six directions privilégiées, qui correspondent aux vecteurs unitaires de l'espace et leurs opposés :



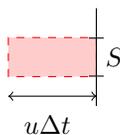
On considère qu' $\frac{1}{6}$  des particules va dans chacune de ces six dimensions. Cela traduit l'isotropie des vitesses. On calcule maintenant la variation de quantité de mouvement pour une particule immobile sur S.



La particule a une masse  $m$  et arrive avec la vitesse  $\vec{v}_i = u \vec{e}_x$ . Elle repart avec la vitesse  $\vec{v}_f = -u \vec{e}_x$ . On considère en effet la collision comme élastique, il n'y a pas de perte d' $e_c$  lors de la collision. Ainsi, la variation de quantité de mouvement vaut

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = -2 m u \vec{e}_x$$

On peut représenter le nombre de particules qui entrent en collision avec la surface S pendant le temps  $\Delta t$  :



À un instant  $t$ , les particules qui vont entrer en collision avec la surface S entre  $t$  et  $t + \Delta t$  sont dans le volume  $S u \Delta t$ , représenté ci-dessus. Il y a donc

$$dN = \frac{1}{6} n^* S u \Delta t$$

La variation de quantité de mouvement totale de toutes ces particules vaut

$$\Delta \vec{p}_{tot} = (-2 m u \vec{e}_x) \cdot \left( \frac{1}{6} n^* S u \Delta t \right) = -\frac{1}{3} m u^2 n^* S \Delta t \vec{e}_x$$

Alors, d'après la loi fondamentale  $\vec{f} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ , on peut écrire que la force exercée par la paroi sur les particules incidentes vaut :

$$\overrightarrow{f_{paroi \rightarrow particules}} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = -\frac{1}{3} m u^2 n^* S \vec{e}_x$$

Donc,

$$\overrightarrow{f_{particules \rightarrow paroi}} = \frac{1}{3} m u^2 n^* S \vec{e}_x$$

Or, par définition,  $\overrightarrow{f_{particules \rightarrow paroi}} = P S \vec{e}_x$ . Ainsi,

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

L'expression est exacte bien que le modèle soit très simplifié.

### 2.3 Équation d'état des gaz parfaits

On a obtenu  $P = \frac{1}{3} n^* m u^2$ . Or, on a vu que  $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ , et comme  $\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2$ , on peut écrire  $m u^2 = 3 k_B T$ , et donc  $P = \frac{1}{3} n^* 3 k_B T$ , soit

$$P = n^* k_B T$$

On peut faire apparaître le volume. En effet, s'il y a  $N$  particules dans un volume  $V$ ,  $n^* = \frac{N}{V}$ . Alors, on a

$P = \frac{N}{V} k_B T$ , soit

$$P V = N k_B T$$

Enfin,  $N = n N_A$  et  $k_B = \frac{R}{N_A}$ . Ainsi,

$$PV = nRT$$

**Application :** On peut par exemple calculer le volume molaire à l'aide de cette équation :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

## 2.4 Mélanges de gaz parfaits

On considère un mélange de deux gaz. On a  $N_1$  particules de gaz 1 et  $N_2$  particules de gaz 2 dans un volume  $V$ . Du fait des collisions, les  $\langle e_c \rangle$  des deux gaz tendent à s'égaliser, et donc les températures aussi. À l'équilibre,  $T_1 = T_2$ . On parle de la température du mélange, notée  $T$ . On peut écrire l'équation des gaz parfaits indépendamment pour chaque gaz.

$$P_1 V = N_1 k_B T \quad P_2 V = N_2 k_B T$$

Ainsi,

$$(P_1 + P_2) V = (N_1 + N_2) k_B T$$

soit, en posant  $N = N_1 + N_2$  et  $P = P_1 + P_2$ ,

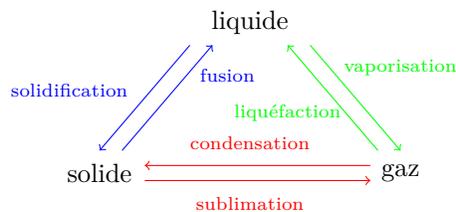
$$PV = NRT$$

$P = P_1 + P_2$  est la loi de Dalton.  $P$  est la pression totale, et  $P_1$  et  $P_2$  sont les pressions partielles. La pression partielle associée à un gaz est égale à la pression qu'il y aurait si ce gaz était seul, avec les mêmes  $T$  et  $V$ .

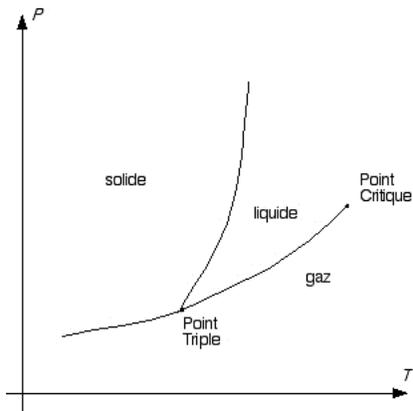
**Exemple :** L'air, en considérant qu'il y a 80% de  $N_2$  et 20% de  $O_2$ , à une pression de 1 bar.  $P = 1$  bar,  $P_{O_2} = 0,2$  bar et  $P_{N_2} = 0,8$  bar.

$$PV = N k_B T \quad P_{O_2} V = N_{O_2} k_B T \quad \frac{P_{O_2}}{P} = \frac{N_{O_2}}{N} \implies P_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{N} P$$

## 3 Changements d'états

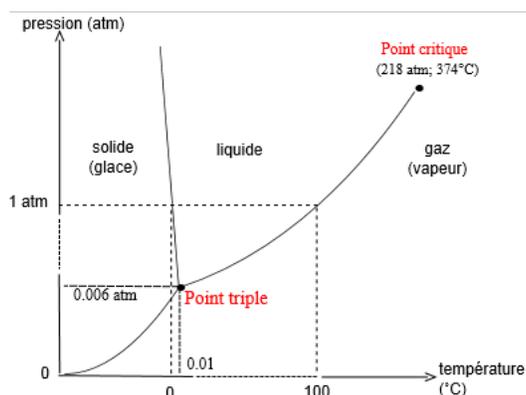


### 3.1 Diagramme $P, T$



Dans les domaines solide, liquide ou gaz, seul un état physique peut exister de manière stable.  $T$  et  $P$  peuvent varier indépendamment. Sur les courbes de changement d'état, deux états physiques peuvent coexister de manière stable.  $T$  et  $P$  sont alors liées. Au point triple, les trois états physiques peuvent coexister de manière stable.  $T$  et  $P$  sont alors fixés. On peut se servir du point triple pour étalonner précisément un thermomètre. Le point critique correspond à des pressions très élevées, environ 200 bar pour l'eau, et à des densités proches de celle du liquide.

L'eau est un cas particulier. La masse volumique de la glace est supérieure à celle de l'eau liquide, ce qui est un cas très rare, que l'on retrouve chez le Bismuth. Conséquence sur le diagramme  $P, T$  :



### 3.2 Températures et pressions de changement d'état

Lorsque deux états coexistent,  $P$  et  $T$  sont liées. Sous une pression  $P$ , la température de changement d'état, par exemple de vaporisation, est  $T_{vap}(P)$ , de sorte que le point  $(T_{vap}(P), P)$  soit sur la courbe de changement d'état. On peut faire la même chose avec la température de fusion, mais elle ne dépend que peu de la pression.

**Exemple :** Pour l'eau,  $t_{vap}(1 \text{ bar}) = 100^\circ\text{C}$  et  $t_{vap}(0,5 \text{ bar}) = 80^\circ\text{C}$ . La température de vaporisation dépend donc nettement de la pression. On a par contre, quelle que soit la pression,  $t_{fus} \approx 0^\circ\text{C}$ .

Peut-on, inversement, parler de la pression de changement d'état à une température donnée ? Ce concept est peu pertinent pour les changements liquide/solide, car la « pression de fusion » varierait énormément avec la température. En revanche, pour les changements liquide/vapeur, on parle de pression de vapeur saturant, ce qui correspond à une « pression de vaporisation ».

### 3.3 Équilibre liquide - vapeur

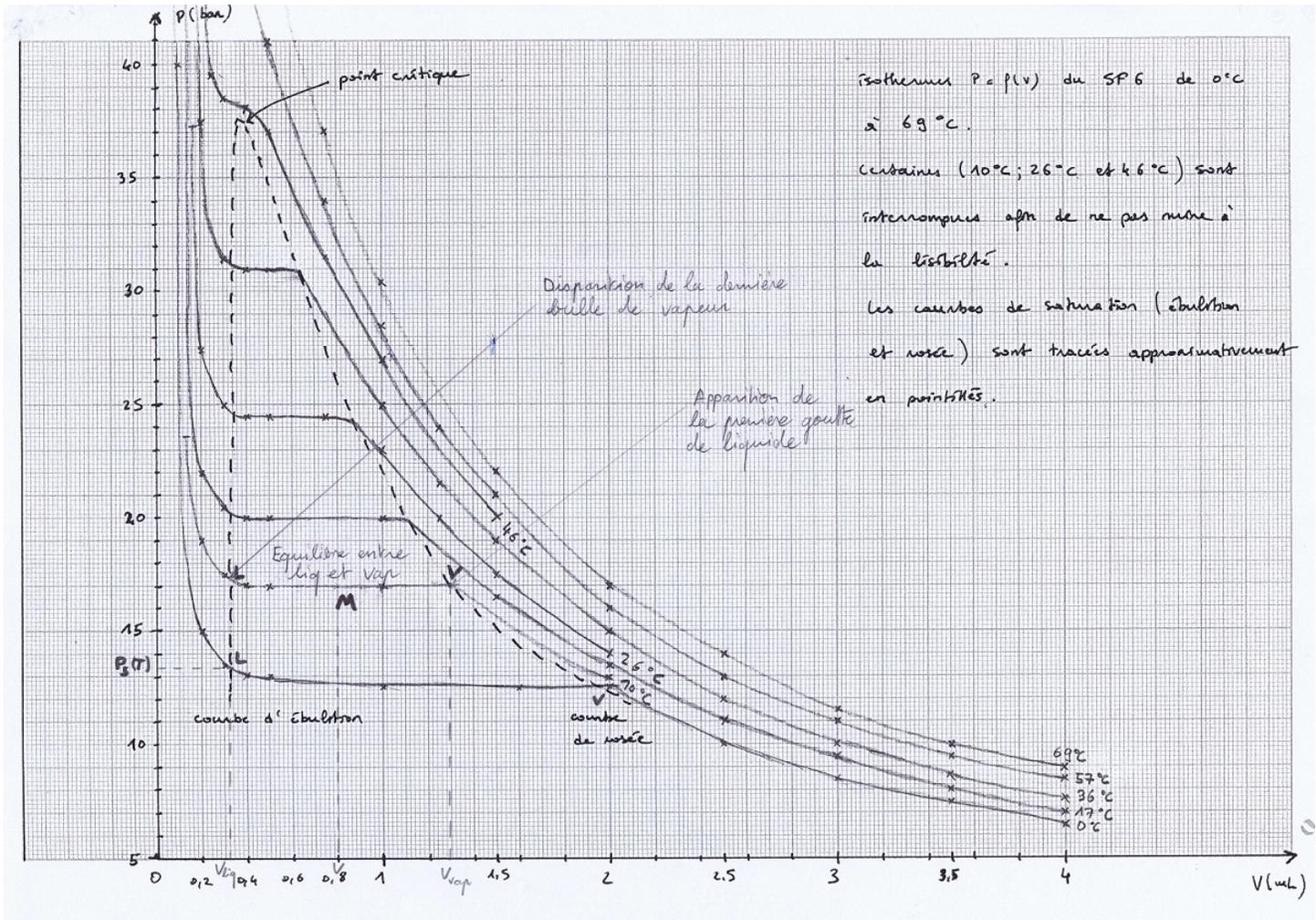
Pour étudier cet équilibre, on peut utiliser le diagramme  $P, T$ , mais le diagramme  $P, V$  donne davantage de renseignements. L'intérêt est de tracer des isothermes, c'est à dire des courbes pour lesquelles la température est constante.

Le diagramme ci-dessous est obtenu en comprimant du  $SF_6$  à différentes températures, imposées par une circulation d'eau. Le  $SF_6$  a des caractéristiques critiques particulièrement accessibles, avec une pression critique de «seulement » une quarantaine de bars.

On remarque que la longueur des paliers de changement d'état diminue quand la température augmente. Lorsque le gaz est seul, on le qualifie de vapeur sèche. Alors,  $P < P_S(T)$ . Lorsque le gaz coexiste avec le liquide, on le qualifie de vapeur saturante. Alors,  $P = P_S(T)$ .

On peut utiliser le théorème des moments pour lire la composition du système sur un palier de changement d'état. On donne en général un tel diagramme avec le volume massique, le diagramme ne dépend ainsi pas de la quantité de corps pur utilisé. La proportion en vapeur à un instant donné est :

$$\frac{LM}{LV} = \frac{V - V_{liq}}{V_{vap} - V_{liq}}$$



### 3.4 Humidité de l'air

On utilise le diagramme  $P, T$  de l'eau, vu à la page 5. À  $P = 1$  bar et  $T = 300$  K, on est dans le domaine de stabilité de l'eau froide. A priori, dans ces conditions, la vapeur d'eau ne peut pas être stable. Mais en fait, c'est la pression partielle qu'il faut considérer. On appelle la pression limite entre les domaines liquide et vapeur la *pression de vapeur saturante*, qui dépend de la température et est notée  $P_S(T)$ . Ainsi, tant que  $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_S(T)$ , la vapeur d'eau est stable. On définit l'humidité de l'air par la quantité de vapeur d'eau présente divisée par la quantité de vapeur d'eau maximale :

$$\text{Humidité relative} = \frac{\text{quantité de vapeur d'eau}}{\text{quantité de vapeur d'eau maximale}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_S}$$

On dit que l'air est saturé en humidité lorsque  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_S$ . L'humidité relative vaut alors 100%. La quantité maximale de vapeur d'eau dans l'air dépend beaucoup de la température, parce que  $P_S$  en dépend beaucoup elle-même.

$t$ ( $^\circ\text{C}$ )	5	20	50	80	100
$P_S$ (bar)	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	0,47	1,013

Le phénomène de rosée est dû à ces différences de pression de vapeur saturante. En effet, le jour, les températures sont plus élevées, et donc  $P_S$  est plus grande. La nuit, quand les températures diminuent,  $P_S$  diminue aussi, et l'air ne peut plus conserver toute la vapeur d'eau accumulée dans la journée. On a donc l'apparition de gouttelettes d'eau sur la végétation quand la température diminue.

## 4 Description d'un système thermodynamique

### 4.1 Système en équilibre thermodynamique

Le système est ce que l'on étudie. On peut avoir par exemple :

- de l'eau contenue dans un verre
- de l'air contenu dans une seringue
- la planète Terre et son atmosphère
- l'océan pacifique
- l'univers

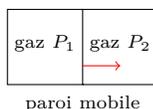
**Définitions :**

**Système fermé :** Pas d'échange de matière avec l'extérieur.

**Système isolé :** Pas d'échange d'énergie avec l'extérieur. Un système isolé est nécessairement fermé.

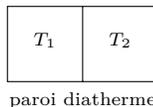
**Équilibre thermodynamique :** Équilibre mécanique et équilibre thermique.

**Équilibre mécanique :** Les pressions (et les forces en général) sont équilibrées. Illustration :



Si  $P_1 > P_2$ , le piston se déplace. L'équilibre mécanique n'est atteint que si  $P_1 = P_2$ .

**Équilibre thermique :** La température est uniforme. Illustration :



Si  $T_1 > T_2$ , il y a un échange d'énergie. L'équilibre thermique est atteint quand  $T_1 = T_2$ . Une paroi diatherme est une paroi qui permet les échanges d'énergie. Le contraire de diatherme est adiabatique.

### 4.2 Variables d'état

Ce sont les grandeurs physiques qui permettent de décrire l'état d'un système. Par exemple la température  $T$ , la pression  $P$ , le volume  $V$ , la masse volumique  $\mu$ , l'énergie interne  $U$ , l'entropie  $S$ .

**Grandeurs intensives et extensives :** Les grandeurs intensives sont indépendantes de la taille du système (si on réunit deux systèmes identiques en un seul, elles gardent la même valeur). On peut citer par exemple  $T$ ,  $P$ , et  $\mu$ .

Les grandeurs extensives sont proportionnelles à la taille du système (si on réunit deux systèmes identiques en un seul, leur valeur est doublée). On peut citer par exemple  $V$ ,  $m$ ,  $U$ ,  $S$ .

Les grandeurs massiques, volumiques ou molaires, quotient de deux grandeurs extensives, sont intensives. Par exemple la masse volumique  $\mu = \frac{m}{V}$ , le volume massique  $v = \frac{V}{m}$ , le volume molaire  $V_m = \frac{V}{n}$ ...

Pour décrire complètement l'état d'un système homogène (c'est à dire avec la même composition en tout point) de composition fixée (les quantités de matière de chaque composant du système ne varient pas, il n'y a pas de réaction chimique), fermé et à l'équilibre, il faut donner *deux* variables d'état.

### 4.3 Équation d'état

Pour un système homogène, de composition fixée, c'est à dire où  $N$  est fixé, l'équation d'état relie  $P$ ,  $V$ , et  $T$ . L'équation d'état n'est pas toujours explicite : on peut écrire  $f(P, V, T) = 0$ , mais il n'est pas toujours possible d'obtenir, par exemple,  $P$  en fonction de  $V$  et de  $T$ .

Un exemple d'équation d'état est l'équation des gaz parfaits,  $PV = nRT$ . On peut aussi donner l'équation de Van der Waals, qui est une « amélioration » de l'équation des gaz parfaits :

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

où  $a$  et  $b$  sont des coefficients propres à chaque gaz, que l'on détermine expérimentalement.

#### 4.4 Coefficients thermoélastiques

Ils caractérisent la *compressibilité* et la « dilatabilité », ou *dilatation*.

**Compressibilité :** La compressibilité est la variation relative de volume sous l'influence d'une variation de pression. On définit le coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)$$

$\chi_T$  s'exprime en  $\text{Pa}^{-1}$ . On applique cette expression aux gaz parfaits :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

donc

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

donc

$$\chi_T = \frac{nRT}{P^2 V} = \frac{1}{P}$$

L'ordre de grandeur, pour un gaz à une pression de 1 bar, est de  $10^{-5} \text{Pa}^{-1}$ . Pour les liquides, on a  $\chi_T \sim 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$ , et pour les solides,  $\chi_T \sim 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$ . En résumé, les gaz sont compressibles, tandis que les liquides ou les solides ne le sont quasiment pas.

**Dilatation :** La dilatation est la variation relative de volume sous l'influence d'une variation de température. On définit le coefficient de dilatation isobare :

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

$\alpha$  s'exprime en  $\text{K}^{-1}$ . On applique cette expression aux gaz parfaits :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

donc

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

donc

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

L'ordre de grandeur, pour un gaz à une température de 300 K, est de  $3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . Pour les liquides, on a  $\alpha \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , et pour les solides,  $\alpha \sim 10 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ . Pour l'alcool,  $\alpha \sim 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . En résumé, les gaz sont les plus compressibles, mais les solides et les liquides le sont de manière sensible, avec par exemple les thermomètres à alcool et les joints de dilatation.

## 4.5 Choix d'un modèle pour le comportement d'un système

Pour un gaz, en première approximation (et c'est souvent une bonne approximation), on utilise le modèle des gaz parfaits. Pour avoir un modèle plus précis, on utilise une équation de Van der Waals, ou on se tourne vers des tables de valeurs et des diagrammes.

Pour les phases condensées, en première approximation, on utilise le modèle des phases condensées indilatables et incompressibles. Ainsi, le volume ne varie pas.

$$\text{modèle « indilatable et incompressible »} \iff V = c^{ste}$$

Le modèle est discutable, notamment du point de vue « indilatable ». Pour être plus précis, on se tourne vers des tables de valeurs et des diagrammes.