

Chapitre 18

Description macroscopique d'un système thermodynamique

I. Echelles d'étude

1. L'échelle macroscopique
2. L'échelle microscopique
3. Echelle mésoscopique

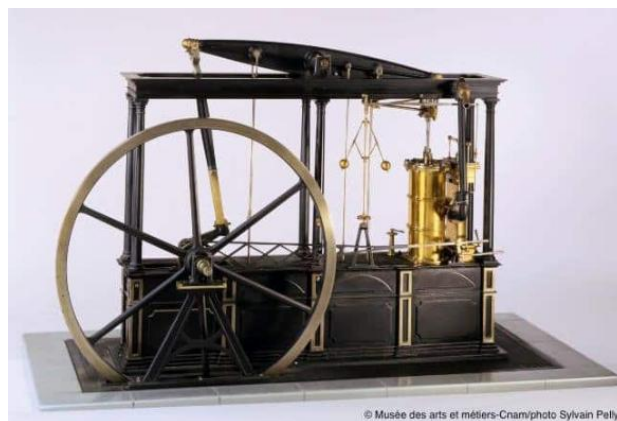
II. Le système thermodynamique

1. Définition
2. Echanges avec le milieu extérieur
3. Description d'un système thermodynamique
 - 3.1 Définitions
 - 3.2 Grandeurs extensives et grandeurs intensives
4. Pression d'un système
 - 4.1 Force de pression exercée par un milieu extérieur sur un système
 - 4.2 Origine microscopique de la pression
 - 4.3 Equilibre mécanique et pression extérieure
5. Température d'un système
 - 5.1 Origine microscopique de la température
 - 5.2 Equilibre thermique

6. Equilibre thermodynamique

III. Etats de la matière

1. Les 3 états physiques
 - 1.1 Etat gazeux : état dispersé et désordonné de la matière
 - 1.2 Etat liquide : état compact mais désordonné de la matière
 - 1.3 Etat solide : état compact et le plus souvent ordonné de la matière
2. Libre parcours moyen
3. L'état gazeux et le modèle du gaz parfait
 - 3.1 Description macroscopique d'un gaz parfait
 - 3.2 Description microscopique d'un gaz parfait
 - 3.3 Température cinétique
 - 3.4 Limites du modèle
4. Les états liquide et solide : le modèle des phases condensées indilatables et incompressibles



© Musée des arts et métiers-Cnam/photo Sylvain Pelly

Machine à vapeur de James Watt

Le cours

À la fin du 18^e siècle, l'essor de la machine à vapeur interroge la science. La recherche d'une meilleure efficacité de ces nouvelles machines thermiques bute sur un obstacle important : la science ne dispose d'aucune théorie pour expliquer comment la chaleur peut créer le mouvement. Il lui manque une théorie *Thermo-Dynamique*.

La thermodynamique classique est l'étude d'un ensemble de particules qu'on appellera « système » et de son évolution, en particulier de ses échanges avec l'extérieur. Elle complète les autres disciplines de la physique et joue un rôle majeur dans d'autres domaines tels que la chimie et la biologie.

I. Echelles d'étude

1. L'échelle macroscopique

Cette échelle correspond au **domaine de l'observable**, soit de l'ordre du millimètre et au-delà. **La matière nous paraît continue.**

La thermodynamique classique s'en tient à une description macroscopique au moyen de grandeurs mesurables telles que le volume, la température, la pression...

2. L'échelle microscopique

L'échelle microscopique correspond aux particules élémentaires, typiquement de l'ordre de 10^{-10} m. A cette échelle, la matière est discrète.

Dans 1 m^3 d'air à 20°C et sous à pression atmosphérique, on a environ 40 mol de molécules, soit $3 \cdot 10^{25}$ molécules d'air. Chaque molécule étant caractérisée dans l'espace par ses coordonnées de position (position du centre de masse, coordonnées pour orienter la molécule), soit plus de 10^{26} coordonnées de position. Et pour chacune de ses molécules, on rajoute le vecteur vitesse (encore 10^{26} coordonnées de vecteurs vitesse). On a quelque chose comme 10^{27} coordonnées à traiter, lesquelles varient à chaque instant, sur une échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde...

Il est alors complètement impossible et inutile de suivre l'évolution de chacune d'entre elles.

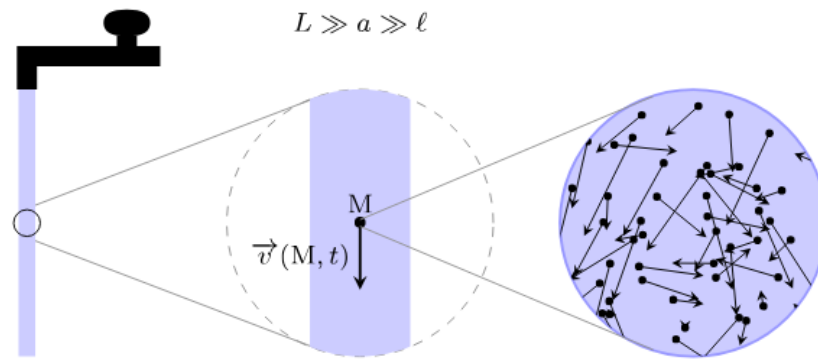
La description de l'état d'un système de façon microscopique est du ressort de la thermodynamique statistique.

3. Echelle mésoscopique

Cette échelle est **intermédiaire** aux deux échelles précédentes.

On étudie un volume élémentaire dV petit à l'échelle macroscopique mais suffisamment grand à l'échelle microscopique pour que la matière paraisse continue et ainsi définir des grandeurs locales. Cette échelle permet de rendre compte des variations de ces grandeurs macroscopiques d'un point à un autre.

Par exemple pour une table d'un mètre de large, on pourra considérer que des éléments de longueur de l'ordre du millimètre sont à l'échelle mésoscopique. Sur un trajet de 1 km, le mètre ou le décamètre conviendront.



La description que nous allons faire sera essentiellement macroscopique, c'est à dire que nous nous intéresserons à des **grandeurs caractérisant le système dans sa globalité** et non pas à l'échelle des particules elles-mêmes. **Les fluctuations microscopiques sont à cette échelle négligeables, voire non mesurables.**

Il est tout de même important de noter que 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.

II. Le système thermodynamique

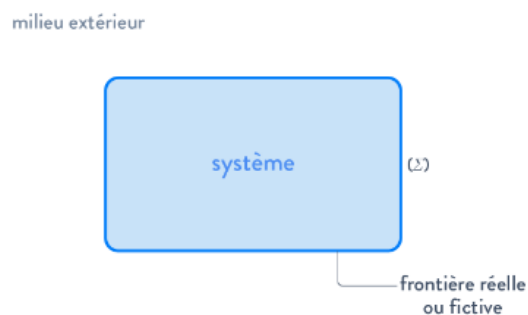
1. Définition

On désigne ainsi l'objet d'étude. Il s'agit en général d'un **système matériel délimité par une surface fermée** (englobant un volume), marquant la frontière entre le système et le milieu extérieur et au travers de laquelle s'effectue des échanges.

Cette surface peut être matérielle ou fictive.

Exemple : si le système est le gaz sortant d'un pot d'échappement, la surface est immatérielle

L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'Univers.



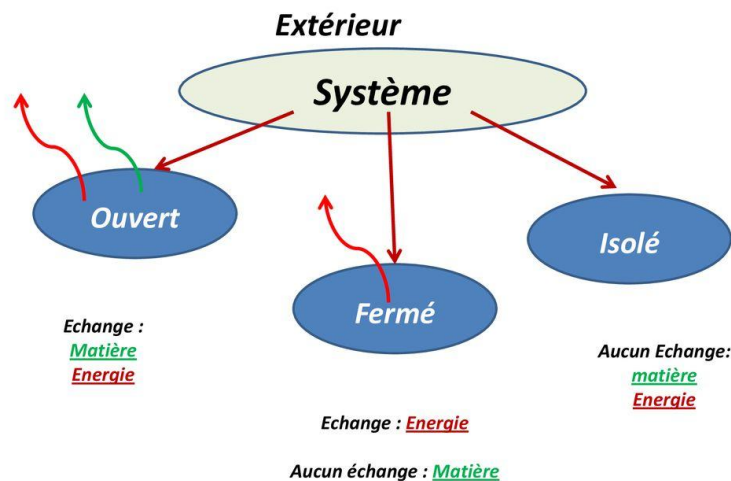
2. Echanges avec le milieu extérieur

Les échanges entre le système et le milieu extérieur peuvent être de deux sortes : échange d'énergie et échange de matière.

Selon la nature de la surface délimitant le système et le milieu extérieur, certains échanges sont possibles ou interdits.

Echange	Echange de matière	Transfert thermique	Mettant en jeu une variation de volume	Aucun
Nature de la paroi	Perméable	Diatherme (conducteur thermique)	Système déformable	Imperméable, indéformable (ou rigide), athermane ou calorifugée

- Un système thermodynamique est dit **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur
Exemple : thermos, calorimètre parfait
- Un système thermodynamique est dit **fermé** s'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.
Exemple : radiateur électrique, bouteille d'eau fermée
- Dans le cas contraire, le système est dit **ouvert**
Exemple : fusée, casserole d'eau qui bout.



Le système thermodynamique doit toujours être défini avec précision. Dans un bilan, on compte positivement ce qui est reçu par le système et à l'inverse, négativement ce qui est cédé par le système.



3. Description d'un système thermodynamique

3.1 Définitions

Pour rendre compte de l'état macroscopique instantané du système thermodynamique, on utilise un petit jeu de paramètres mesurables que l'on appelle paramètres d'état. Ce jeu de paramètres dépend du système étudié et de ses transformations.

Exemples : volume, température, pression...

Une équation d'état est une relation de dépendance entre les différents paramètres d'état d'un système en équilibre macroscopique.

Exemple : équation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$.

Une fonction d'état est une fonction des paramètres d'état ne dépendant que de l'état du système. Sa variation ne dépend pas du chemin suivi : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Exemple : l'énergie potentielle vue en mécanique.

Les paramètres d'états indépendants et en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique d'un système sont appelés **variables d'état**.

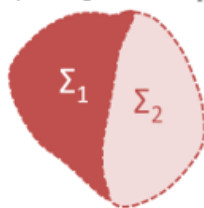
L'état d'équilibre thermodynamique d'un corps pur est complètement décrit par la donnée de deux variables d'état.

Exemple : Pour une quantité n donnée de gaz parfait, on peut choisir T et P comme variables d'états, V se déduit de l'équation d'état.

3.2 Grandeurs extensives et grandeurs intensives

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 : $V = V_1 + V_2$ alors que la température elle reste la même pour les deux sous-systèmes.

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



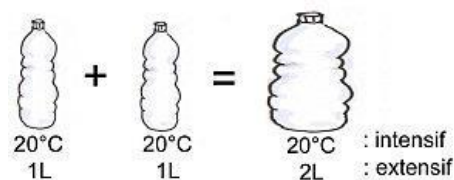
Parmi les paramètres d'état, on en distingue deux types :

- Celles qui dépendent de la taille du système, comme le volume dans l'exemple précédent, sont dites **extensives**. Une grandeur extensive est définie pour l'ensemble d'un système.

Exemples : volume, masse, quantité de matière...

- Celles qui n'en dépendent pas, comme la température, sont dites **intensives**. **Ces grandeurs, contrairement aux grandeurs extensives, peuvent être définies localement en chaque point du système, à l'échelle mésoscopique.**

Exemples : pression, température, masse volumique, concentration...



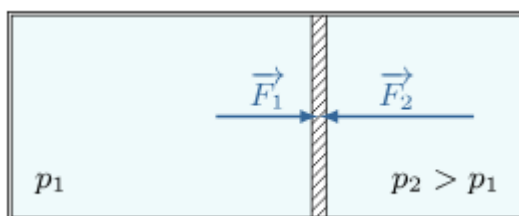
On peut définir de nouvelles grandeurs intensives en effectuant le rapport entre deux grandeurs extensives. Exemple : concentration molaire, masse volumique

Un système est dit homogène si ses grandeurs intensives sont uniformes (même valeur en tout point). Les grandeurs extensives d'un système homogène sont proportionnelles à la quantité de matière.

4. Pression d'un système

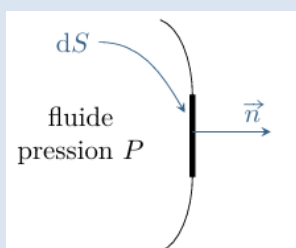
4.1 Force de pression exercée par un milieu extérieur sur un système

Considérons une enceinte dans laquelle une paroi mobile sépare deux fluides au repos. Chaque fluide exerce une action mécanique sur la paroi, dite **force pressante**. Cette force est perpendiculaire à la paroi et d'autant plus grande que la surface de la paroi considérée est grande.



À l'échelle mésoscopique, on modélise l'action des molécules d'un fluide au repos sur une paroi par la notion de pression du fluide telle qu'un élément de surface $d\vec{S} = dS \vec{n}$ (\vec{n} localement orthogonal à la paroi et dirigé du fluide vers la paroi) centré autour d'un point M, subisse la force :

$$d\vec{F}_p = P(M) dS \vec{n}$$



La grandeur P , appelée pression, est une grandeur intensive, scalaire et positive définie comme la force par unité de surface exercée par un système sur une paroi. Elle est une propriété macroscopique du système, définie en chaque point du fluide.

Elle s'exprime en Pascal (Pa)

Pour calculer la résultante des forces de pression sur une surface S , il faut intégrer sur toute la surface : $\vec{F}_p = \iint_S P dS \vec{n}$.

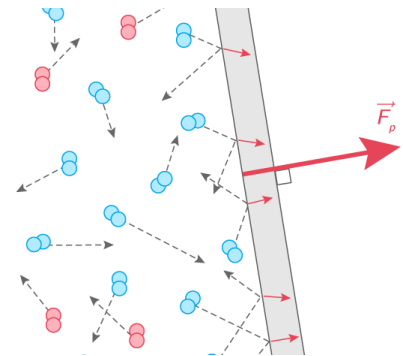
Si la pression est uniforme sur une surface plane S : $F_p = P \cdot S$.

Autres unités : bar (1bar = 10^5 Pa), atmosphère (1 atm = 1,013 bar), mm de mercure (760 mmHg = 1 atm).

4.2 Origine microscopique de la pression

C'est à l'échelle microscopique qu'il faut chercher la signification de la pression. Les molécules du fluide ne sont pas immobiles les unes par rapport aux autres mais agitées de façon désordonnée ce qui provoque de nombreux chocs entre elles et avec les parois. La pression a deux origines :

- Le choc des molécules sur la paroi. Les molécules en heurtant les parois de l'enceinte transfèrent de la quantité de mouvement et donc une force. À chaque choc, la force induite est d'autant plus intense que les molécules sont lourdes et que leur vitesse est importante. La force moyenne par unité de surface est appelée pression cinétique.
- Les interactions entre molécules peuvent amplifier ou diminuer cette pression cinétique. Les collisions moléculaires l'augmentent alors que les interactions attractives de Van der Waals la diminuent.



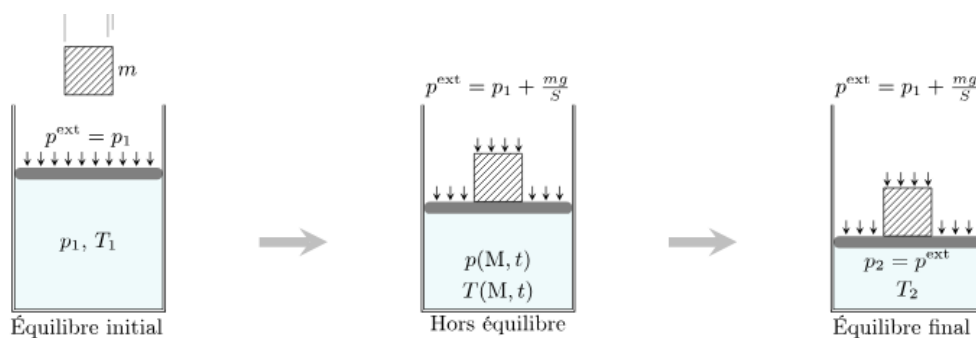
Remarques :

- La pression semble n'avoir de sens qu'à proximité d'une paroi, donc à la frontière du système thermodynamique étudié. Mais pour un point quelconque à l'intérieur du fluide (gaz ou liquide), on peut très bien imaginer une surface fictive jouant le rôle de paroi. On peut donc ainsi définir la pression en tout point du fluide.
- Lorsqu'un fluide est en mouvement, il exerce par ailleurs sur la paroi une force tangentielle appelée force de viscosité.

4.3 Equilibre mécanique et pression extérieure

On définit la pression extérieure comme étant la pression associée à la résultante des forces extérieures s'exerçant sur une paroi mobile de section S .

Considérons le système ci-dessous. Un gaz est enfermé dans une enceinte séparée du milieu extérieur par une paroi mobile et de section S . Initialement, le piston est immobile (équilibre mécanique) et la pression au sein du fluide est P_1 . Si on dépose une masse m à partir de $t = 0$, la paroi va se déplacer jusqu'à atteindre une nouvelle situation d'équilibre mécanique avec le milieu extérieur, situation dans laquelle la pression finale P_2 du système sera égale à la nouvelle pression exercée par l'extérieur.



En présence d'un gradient de pression, une partie du système sera soumise à des forces qui le mettront en mouvement ce qui aura pour effet d'homogénéiser la pression. De façon générale, un système thermodynamique déformable évolue toujours spontanément jusqu'à réaliser une situation d'équilibre mécanique avec le milieu extérieur.

Lorsqu'un système thermodynamique déformable est à l'équilibre mécanique, ses parois mobiles sont fixes : la pression au sein du système est égale à la pression extérieure.

5. Température d'un système

5.1 Origine microscopique de la température

La température est une grandeur macroscopique qui mesure indirectement l'agitation thermique (phénomène à l'échelle microscopique).

Plus cette agitation est importante, plus la température du système est élevée. On l'évalue à l'aide d'un thermomètre (utilisant la dilatation d'un liquide par exemple).

Un système est en équilibre thermique interne si sa température est uniforme.

5.2 Equilibre thermique

Considérons un système initialement porté à une température T_i plus élevée que la température extérieure T_{Ext} et séparé du milieu extérieur par une paroi thermiquement isolée pour $t < 0$.

À ce stade, nous considérerons que la paroi est dite thermiquement isolée si le système peut demeurer à une température différente de celle du milieu extérieur sans que sa température ne varie (une bouteille thermos peut par exemple être supposée thermiquement isolée).

À $t = 0$, cette paroi est retirée et le système peut échanger de l'énergie thermique avec l'extérieur : dans ce cas, la température du système évolue jusqu'à ce que la température finale T_f soit égale à la température extérieure T_{Ext} .

En présence d'un gradient de température, un flux d'énergie thermique allant des zones chaudes vers les zones froides aura pour effet d'homogénéiser la température. De façon générale, un système thermodynamique séparé de l'extérieur par une paroi perméable aux échanges thermiques évolue toujours spontanément de manière à se trouver en équilibre thermique avec l'extérieur.

Un système fermé, non isolé thermiquement, est en équilibre thermique avec l'extérieur si sa température est égale à la température extérieure.

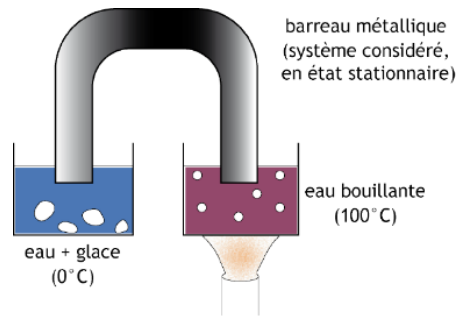
Principe zéro de la thermodynamique : Si un système A est en équilibre thermique à la fois avec un système B et un système C, alors B et C sont aussi en équilibre thermique entre eux.

Remarque : Equilibres thermique et mécanique ne s'établissent pas à la même vitesse : **l'équilibre mécanique est en général plus rapidement atteint que l'équilibre thermique.**

6. Equilibre thermodynamique

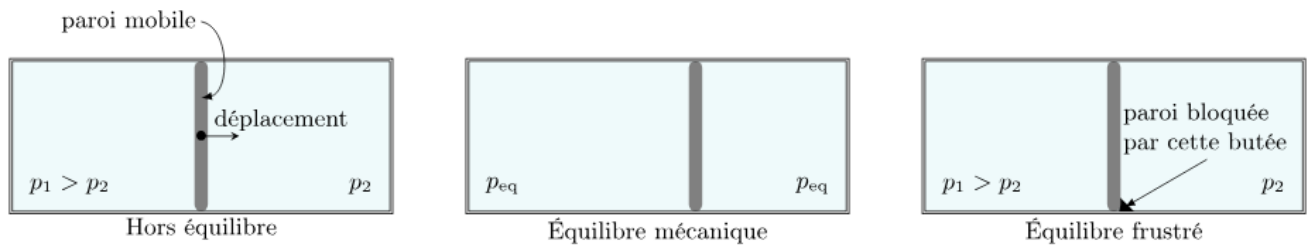
On dit qu'un système est en équilibre lorsque tous ses paramètres d'état demeurent constants au cours du temps (état stationnaire) et s'il n'y a aucun échange entre le système et le milieu extérieur.

Exemple : Dans le cas ci-dessous, au bout d'un certain temps, la température de la tige en chaque point est constante (ETAT STATIONNAIRE), mais la tige n'est pas à l'équilibre : sa température n'est pas uniforme et elle est le siège d'un transfert d'énergie en continu (conduction thermique).

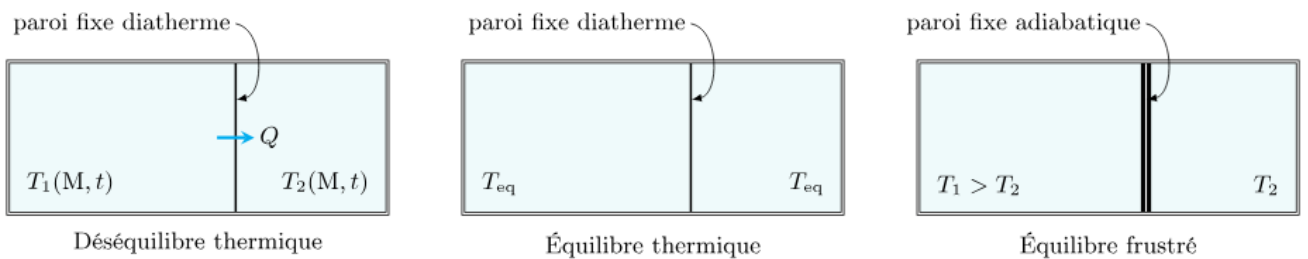


L'équilibre thermodynamique d'un système regroupe :

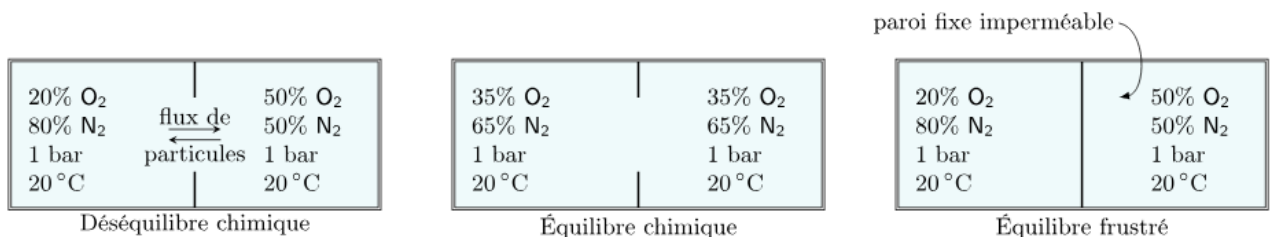
- **L'équilibre mécanique** : la pression P du système est constante et uniforme, elle est égale à la pression extérieure s'il est déformable.



- **L'équilibre thermique** : la température T du système est constante et uniforme, elle est égale à la température extérieure s'il est séparé du milieu extérieur par une paroi permettant les échanges thermiques



- **L'équilibre chimique** : la composition du système est fixée et prend la même valeur en tout point.



III. Etats de la matière

1. Les 3 états physiques

On appelle **phase** une région de l'espace pour laquelle les paramètres varient de façon continue dans l'espace.

Selon les conditions de pression et de température, un corps pur peut se présenter sous plusieurs phases, lesquelles peuvent, dans certaines conditions, coexister. On distingue couramment trois phases ou trois états de la matière : solide, liquide, gaz. Ils diffèrent par leurs propriétés physiques (indice de réfraction, masse volumique...)

1.1 Etat gazeux : état dispersé et désordonné de la matière

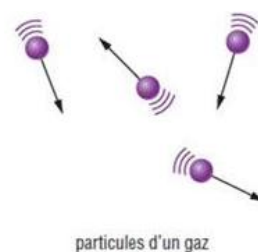
Les molécules sont quasiment libres de se déplacer et ont un **mouvement désordonné** sous l'effet de l'agitation thermique (translation, rotation, vibration). Les **forces intermoléculaires** sont **faibles** du fait que les distances d'interaction sont grandes devant les dimensions des molécules.

Propriétés générales :

- Un gaz occupe tout l'espace qui lui est offert et n'a pas de forme propre.
- Il possède des propriétés de dilatation (variation du volume avec la température) et de compressibilité (variation du volume avec la pression) importantes.

- **Masse volumique $\rho \approx$ quelques kg.m^{-3} .**

Exemple : Air sous 1bar et 20°C : $\rho \approx 1 \text{ kg.m}^{-3}$



1.2 Etat liquide : état compact mais désordonné de la matière

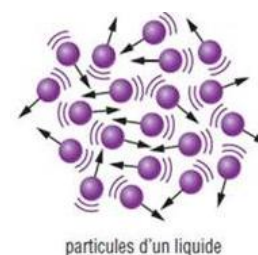
Les **forces intermoléculaires** sont **plus importantes qu'au sein d'un gaz**. Une molécule est en interaction avec ses plus proches voisines mais des lacunes de la même taille des molécules permettent un déplacement de proche en proche.

Propriétés générales :

- Les liquides ont un volume propre mais pas de forme propre, ils peuvent s'écouler et prennent la forme du récipient qui les contient.

- **Masse volumique $\rho \approx$ quelques milliers de kg.m^{-3} .**

Exemple : Eau sous 1bar et 20°C : $\rho \approx 1000 \text{ kg.m}^{-3}$



1.3 Etat solide : état compact et le plus souvent ordonné de la matière

Les molécules oscillent autour de leur position d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique. Les distances entre les molécules étant très faibles, **les forces d'interaction sont importantes**, ce qui assure à l'édifice **cohésion** et rigidité.

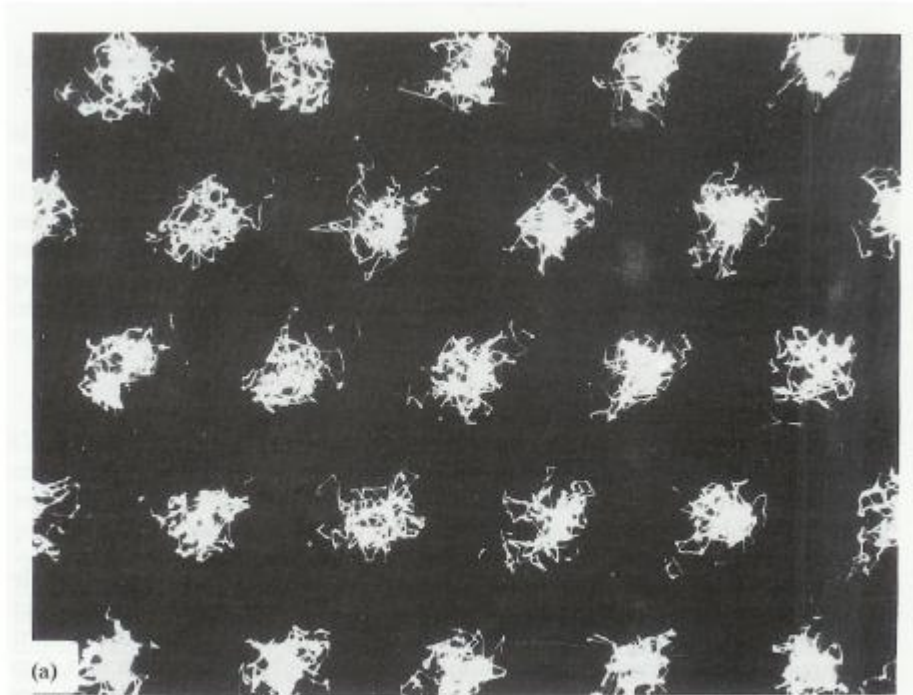
Propriétés générales :

- Les solides ont un volume et une forme propres et ne peuvent pas s'écouler.

- **Masse volumique $\rho \approx$ plusieurs milliers de kg.m^{-3} .**



Exemple : Fer à 20°C : $\rho \approx 7900 \text{ kg.m}^{-3}$.



Modélisation 2D des oscillations du centre de masse des éléments d'une structure organisée à l'état solide
(Etienne GUYON, Jean-Pierre HULIN et Luc PETIT, *Hydrodynamique Physique*. InterEditions-CNRS, 1991)

Au sein d'un solide, les atomes ou molécules oscillent autour de positions d'équilibre fixes. Les solides sont des structures relativement ordonnées.



Modélisation 2D des oscillations du centre de masse des éléments d'une structure organisée à l'état liquide
(Etienne GUYON, Jean-Pierre HULIN et Luc PETIT, *Hydrodynamique Physique*. InterEditions-CNRS, 1991)

Dans un liquide, on observe que les atomes ou molécules oscillent autour de positions d'équilibre mouvantes. Le mouvement des atomes ou molécules reste limité et les interactions intermoléculaires demeurent intenses mais l'ordre à grande distance observé à l'état solide a disparu.

2. Libre parcours moyen

Par définition, **on appelle libre parcours moyen l des atomes ou molécules (on parlera dans la suite de particules) au sein d'un fluide, la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions.**

Dans le cas d'un liquide, le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance interparticulaire ; dans le cas d'un gaz, elle est naturellement beaucoup plus élevée. Dans les conditions usuelles de température et de pression, typiquement : *Liquides* : $l \gg 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$; *Gaz* : $l \gg 0,1 \mu\text{m} = 10^{-7} \text{ m}$.

Dans un gaz, le libre parcours moyen est de l'ordre de 100 diamètres particulaires. La dilution est telle que la taille des particules peut être négligée devant le libre parcours moyen. Par ailleurs, les interactions intermoléculaires (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène), qui décroissent avec la distance, peuvent souvent elles aussi être négligées.

3. L'état gazeux et le modèle du gaz parfait

3.1 Description macroscopique d'un gaz parfait

Les premières études quantitatives du comportement des gaz remonte au XVII^{ème} siècle avec **la loi de Boyle-Mariote**. Ils montrent qu'à $T = \text{cste}$ on a $PV = \text{cste}$. C'est une observation expérimentale qui marche pour tous les gaz à suffisamment basse pression.

Il y a eu d'autres lois qui ont émergé pour compléter la première relation et aboutir finalement à l'équation d'état des gaz parfaits.

Un gaz est dit parfait s'il vérifie l'équation d'état : $PV = nRT$

P : pression en Pa, V : volume en m^3 , n : quantité de matière en mol, T : température absolue en K
 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, constante des gaz parfaits

Volume molaire d'un gaz parfait à $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = P_{\text{atm}}$: $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

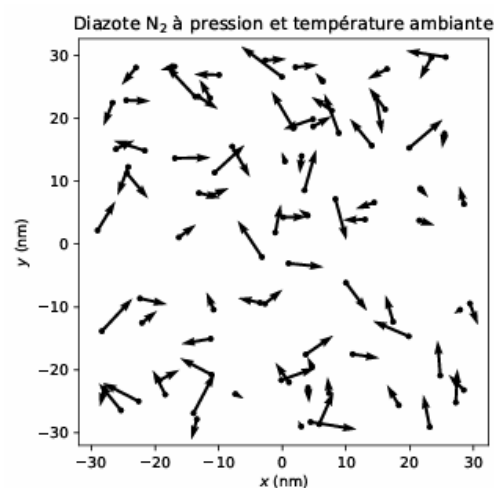
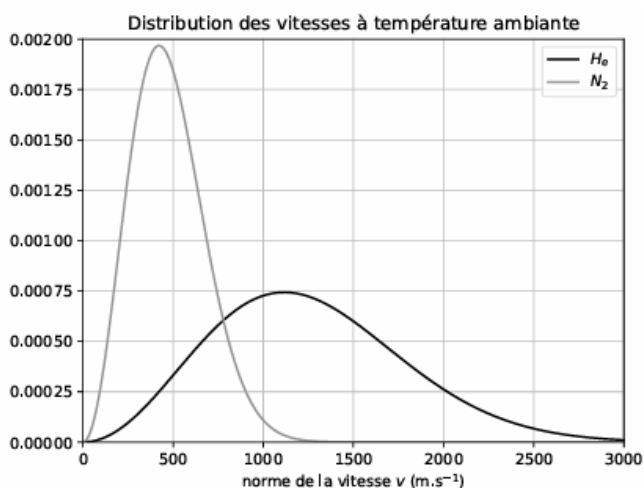
3.2 Description microscopique d'un gaz parfait

Le modèle du gaz parfait repose sur 3 hypothèses :

- **Hypothèse 1 : Les molécules du gaz sont supposées ponctuelles.**
- **Hypothèse 2 : Les interactions à distance entre molécules sont négligées.** Les seules interactions prises en compte sont des interactions de contact lors des chocs qui sont supposés élastiques (sans perte d'énergie cinétique).

Les N particules constituant un gaz sont libres de se déplacer dans n'importe quelle direction de l'espace, leurs positions et vitesses sont quelconques. Il en résulte un mouvement désordonné appelé **mouvement brownien**, au gré des chocs entre particules et contre les parois.

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.

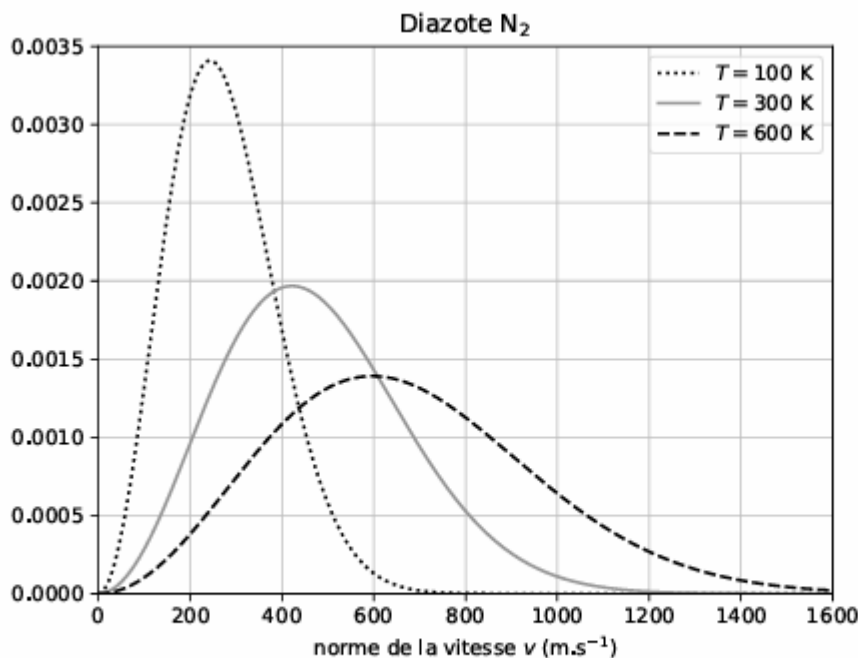
(b) Le chaos moléculaire règne à l'échelle microscopique, d'où une équiprobabilité des directions des vecteurs vitesses (isotropie).

- **Hypothèse 3 : La distribution des vitesses dans un gaz à l'équilibre est stationnaire, homogène et isotrope** (hypothèse du chaos moléculaire).

3.3 Température cinétique

Du fait de cette agitation désordonnée, le **vecteur vitesse moyen est nul** en l'absence d'écoulement, $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$, mais la moyenne des vitesses (en norme) ne l'est pas.

La température cinétique correspond à une définition de la température basée sur la cinétique des particules, donc sur leur vitesse.



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

On peut observer que les particules s'agitent d'autant plus vite que la température est élevée.

Pour étudier la valeur moyenne de l'énergie cinétique, c'est la **vitesse quadratique moyenne** u qui est

utile : $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$.

Pour un gaz monoatomique, l'énergie cinétique moyenne d'un atome est :

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

où T est la température en kelvin et k_B est la constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

La température cinétique est donc reliée à la vitesse quadratique moyenne par la relation :

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

Ordres de grandeurs :

- Pour un atome d'hélium à $T = 300 \text{ K}$ $u = 7.9 \cdot 10^3 \text{ m/s}$
- Pour un atome de néon à $T = 300 \text{ K}$ $u = 6.0 \cdot 10^2 \text{ m/s}$

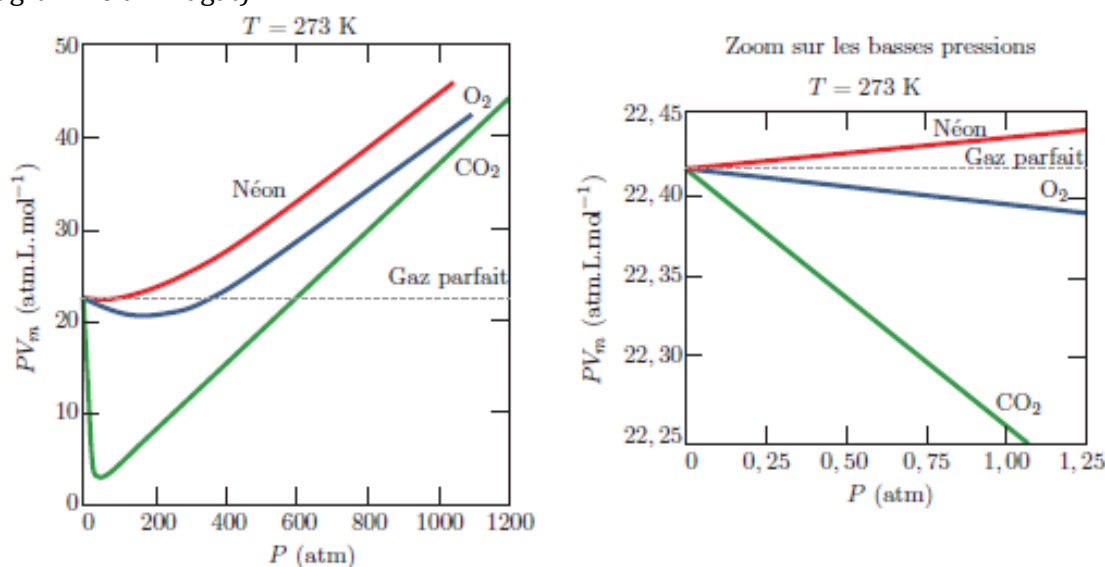
Remarque :

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

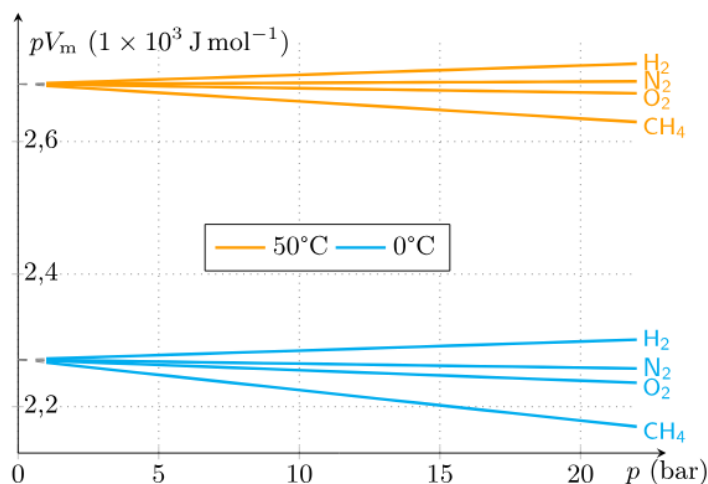
$\langle E_c \rangle = \langle E_c \rangle_{\text{translation}} + \langle E_c \rangle_{\text{rotation}} + \langle E_c \rangle_{\text{vibration}}$, chaque degré de liberté contribue pour $\frac{k_B T}{2}$ à l'énergie cinétique. Le gaz parfait monoatomique possède 3 degrés de liberté de translation, d'où le facteur 3 mais aucune possibilité de vibration ou de rotation propre.

3.4 Limites du modèle

On trace PV_m en fonction de P à la température $T = 273 \text{ K}$ et $T = 323 \text{ K}$ et pour différents gaz. (Diagramme d'Amagat)



A basse pression, les courbes se rejoignent : la loi de Boyle Mariotte est vérifiée mais si on augmente la pression, on observe qu'elle cesse d'être valable, PV_m dépend du gaz.



Le modèle du gaz parfait semble d'autant plus vérifié que la température est haute.

Le modèle du gaz parfait décrit le comportement d'un gaz réel sous « faible pression » (typiquement en dessous de 10 bars) et « haute température ».

Remarque :

Pour décrire le comportement d'un gaz réel on peut utiliser d'autres équations d'état. *Exemple : Modèle de Joule, $P(V - nb) = nRT$ et modèle de Van der Waals $(P + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = nRT$.*

4. Les états liquide et solide : le modèle des phases condensées indilatables et incompressibles

Une phase condensée est dite incompressible si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de pression ; elle est dite indilatable si son volume ne varie pas sous l'effet d'une variation de température.

Pour un solide ou un liquide, on adopte souvent le modèle d'une phase condensée indilatable et incompressible (PCII) : dans ce cas on néglige l'influence de la température et de la pression sur le volume.

L'équation d'état devient alors : $V = \text{constante}$.

Applications

Application 1 : Pression cinétique d'un gaz et équation d'état d'un gaz parfait (MPSI)

On considère une enceinte de volume V contenant un gaz parfait de N molécules identiques de masse m , à l'équilibre. D'après l'hypothèse d'homogénéité des variables d'état, la pression et la température sont définies.

La répartition des molécules est homogène ; on peut introduire la densité volumique moléculaire $n^* = \frac{N}{V}$.

Hypothèses supplémentaires (simplificatrices) pour le calcul :

- Tous les atomes ont la même vitesse égale à la vitesse quadratique moyenne u .
- Les atomes peuvent aller uniquement dans les 6 sens $(\pm \vec{u}_x, \pm \vec{u}_y, \pm \vec{u}_z)$ qui sont équiprobables.

On considère une paroi de surface S perpendiculaire à l'axe (Ox) , avec \vec{u}_x , dirigé vers l'extérieur de l'enceinte qui contient le gaz.

- 1) Quelle est la variation du vecteur quantité de mouvement d'une molécule du gaz lors d'un choc avec la paroi ? On pourra pour cela exprimer ce vecteur avant le choc (à l'instant t) et après le choc (à l'instant $t+dt$).
- 2) Quel est le nombre d'atomes qui entrent en collision avec la paroi entre t et $t+dt$?
- 3) Déduire des deux questions précédentes la variation de la quantité de mouvement des particules entrant en collision entre t et $t+dt$.
- 4) En déduire la force exercée par le gaz sur la paroi, et enfin la pression cinétique correspondante.
- 5) On considère un gaz parfait monoatomique. Déduire de l'expression de la pression cinétique et de la définition de la température cinétique, l'équation d'état des gaz parfaits en fonction de n^* , k_B et T .
- 6) On donne $R = k_B N_A$. Exprimer de la densité volumique d'atomes n^* en fonction du nombre de moles n et de la constante d'Avogadro N_A . En déduire l'équation d'état des gaz parfaits sous la forme connue.

Application 2 : Equilibres mécanique et thermique

Une enceinte cylindrique diatherme de section S est fermée par un piston de masse m pouvant coulisser sans frottement. Cette enceinte contient n mol de gaz parfait, quantité constante au cours de l'expérience.

L'ensemble se trouve dans l'air à température T_0 et pression P_0 . Le piston se trouve initialement à une hauteur H du fond de l'enceinte. Le système est initialement à l'équilibre mécanique et thermique.

- 1) Déterminer T_1 et P_1 dans l'enceinte à l'état initial (1).
- 2) Une masse M est posée sur le piston. Celui-ci s'immobilise rapidement à une hauteur $h_2 = \frac{2}{3} H$, définissant l'état (2). Les transferts thermiques n'ont pas eu le temps de se faire avec le milieu extérieur durant cette transformation rapide. Déterminer T_2 et P_2 .
- 3) Le piston continue ensuite à descendre lentement : quel phénomène permet de l'expliquer ? Déterminer T_3 , P_3 et h_3 dans l'état final (3).