

Description d'un système à l'équilibre

Sommaire

I Introduction	3
I/A Ordres de grandeurs	3
I/B Échelles de description d'un fluide	3
II Description d'un système	5
II/A Grandeurs d'état	5
II/B Grandeurs usuelles	6
III Équilibre thermodynamique	8
III/A Équilibre de systèmes	8
III/B Conditions d'équilibres	9
IV Description d'un gaz	10
IV/A Modélisation	10
IV/B Équation d'état	11
IV/C Aspects énergétiques	13
IV/D Vitesse	14
V Phases condensées	15
V/A Modélisation	15
V/B Équation d'état	15
V/C Aspects énergétiques	16

Capacités exigibles

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

☐ T1.1 : Libre parcours moyen	4
☐ T1.2 : Échelles de description	4
☐ T1.3 : Système thermodynamique	5
☐ T1.4 : Grandeur d'état	5
☐ T1.5 : Grandeurs intensives et extensives	5
☐ T1.6 : Équation d'état	6
☐ T1.7 : Grandeurs massique et molaire	6
☐ T1.8 : Température	7
☐ T1.9 : Pression	7
☐ T1.10 : Énergie totale	7
☐ T1.11 : Énergie interne	7
☐ T1.12 : Capacité thermique à vol. constant	8
☐ T1.13 : Équilibre thermodynamique	9
☐ T1.14 : Équilibre entre deux systèmes	9
☐ T1.15 : Condition d'équilibre	9
☐ T1.16 : Gaz parfait monoatomique	10
☐ T1.17 : Isotherme d'AMAGAT	12
☐ T1.18 : Isotherme de WATT	12
☐ T1.19 : Température cinétique	13
☐ T1.20 : Phase condensée	15

☰ Ordres de grandeur

☐ T1.1 : Molécules de quelques systèmes	3
☐ T1.2 : Distances intermoléculaires	3
☐ T1.3 : Libre parcours moyen	4
☐ T1.4 : v et V_m eau et air	6
☐ T1.5 : Vitesse quadratique moyenne air	15
☐ T1.6 : Comparaison aux gaz	16
☐ T1.7 : Capacités thermiques condensées	16

⚙️ Propriétés

☐ T1.1 : Fonction d'état	5
☐ T1.2 : Énergie interne	8
☐ T1.3 : Équilibre thermique	9
☐ T1.4 : Équilibre mécanique	10
☐ T1.5 : Loi du gaz parfait	11
☐ T1.6 : $U^{G.P.}$	13
☐ T1.7 : Distribution des vitesses	14
☐ T1.8 : Vitesse quadratique moyenne	15
☐ T1.9 : Équation d'état phase condensée	15
☐ T1.10 : U^{cond}	16
☐ T1.11 : C^{cond}	16

☰ Démonstrations

☐ T1.1 : $U^{G.P.}$	13
☐ T1.2 : Vitesse quadratique moyenne	15
☐ T1.3 : U^{cond}	16

❓ Interprétations

☐ T1.1 : Nécessité de la thermodynamique	3
☐ T1.2 : Grandeurs intensives et extensives	6
☐ T1.3 : Énergie interne	7
☐ T1.4 : Capacité thermique à vol. constant	8

✍️ Applications

☐ T1.1 : Échelles de description	4
☐ T1.2 : Équilibre mécanique	10
☐ T1.3 : Seringue	11
☐ T1.4 : $\langle e_{c,i} \rangle$ gaz mono- et diatomique	13
☐ T1.5 : Capacité thermique de l'air	14

📌 Remarques

☐ T1.1 : Paramètres micro et mésoscopique	5
☐ T1.2 : Ni intensif ni extensif	6
☐ T1.3 : Gaz parfait	10
☐ T1.4 : Gaz de VAN DER WAALS	13
☐ T1.5 : Compressibilité et dilatation	16
☐ T1.6 : C^{cond}	16

✍️ Exemples

☐ T1.1 : Échelle mésoscopique radiateur	4
☐ T1.2 : Grandeurs d'état d'un appartement	5
☐ T1.3 : Grandeurs intensives et extensives	6
☐ T1.4 : Équilibres entre deux systèmes	9
☐ T1.5 : Diagrammes d'AMAGAT	12

❤️ Points importants

☐ T1.1 : Validité du gaz parfait	12
☐ T1.2 : U^{mono} et U^{dia}	14

⚠️ Erreurs communes

☐ T1.1 : Équilibre et isolement	9
☐ T1.2 : Piège équilibre mécanique	10
☐ T1.3 : Unités gaz parfait	11

I Introduction

I/A Ordres de grandeurs

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 :

Rappel T1.1 : 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

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

Ordre de grandeur T1.1 : 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 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

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

2) Surface $S = 50 \text{ m}^2$ et hauteur $h = 3,0 \text{ m}$ donc volume $V = 150 \text{ m}^3$; 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

$$n = \frac{PV}{RT} \approx 6 \times 10^3 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad \underline{N = n\mathcal{N}_A = 3,7 \times 10^{27} \text{ molécules}}$$

Interprétation T1.1 : 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 T1.2 : Distances intermoléculaires

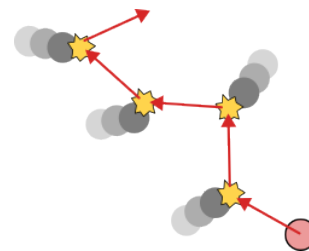
◇ Dans un liquide ou un solide : $d \approx 10^{-10} \text{ m}$

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

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

Définition T1.1 : 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 T1.3 : Libre parcours moyen

- ◇ Dans un liquide ou un solide : $\ell^* \approx 10^{-10} \text{ m}$
- ◇ Dans un gaz : $\ell^* \approx 1 \mu\text{m}$

♥ Définition T1.2 : 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^{-5} 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 T1.1 : Échelles de description

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 T1.1 : Échelle mésoscopique radiateur

Le chauffage d'une classe en hiver constitue un exemple de situation où une modélisation à l'échelle mésoscopique est intéressante : une modélisation macroscopique ne permet pas de décrire comment se répartit la température dans la salle, et une modélisation microscopique de chaque molécule est inutile. 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

♥ Définition T1.3 : Système thermodynamique

On appelle **système thermodynamique**, souvent noté Σ , 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 on dit qu'il est :

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

II/A Grandeurs d'état

♥ Définition T1.4 : Grandeur d'état

- ◇ **Grandeur d'état** : paramètre qui permet de caractériser l'état d'un système ;
- ◇ **Variable d'état** : grandeur d'état parmi l'ensemble restreint des grandeurs indépendantes qui caractérisent complètement le système.
- ◇ **Fonction d'état** : grandeur d'état obtenue à partir des variables d'état.

♥ Propriété T1.1 : 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 T1.2 : Grandeurs d'état d'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 pression P ;
- ◇ Sa température T ;
- ◇ Sa quantité de matière n .

Remarque T1.1 : 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.

♥ Définition T1.5 : Grandeurs intensives et extensives

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

Extensive

X **proportionnelle** à la quantité de matière :

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

Intensive

X **indépendante** de la quantité de matière :

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



Interprétation T1.2 : Grandeurs intensives et extensives

- ◇ **Extensive** : caractérise l'ensemble du système ;
- ◇ **Intensive** : est définie *localement*, en tout point du système.

Exemple T1.3 : Grandeurs intensives et extensives

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. On a d'autres exemples :

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

Remarque T1.2 : Ni intensif ni extensif

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

Définition T1.6 : 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.

♥ Définition T1.7 : Grandeurs massique et molaire

À une grandeur extensive X , on associe les grandeurs **intensives** suivantes :

Massique x

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

Molaire X_m

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

♥ Ordre de grandeur T1.4 : v et V_m eau et 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/B Grandeurs usuelles

II/B) 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 T1.8 : Température

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

Unité kelvins de symbole K , avec $\theta[^\circ\text{C}] = T - 273,15 \text{ K}$

**II/B) 2 Pression**

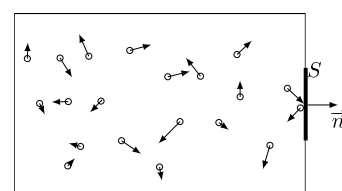
Lorsque les particules frappent la paroi à cause de l'agitation thermique, celle-ci subit une force, d'autant plus grande que la surface l'est. La particule fait alors demi-tour : elle a donc subi une force dirigée vers l'intérieur. Par action-réaction, elle a exercé une force dirigée vers l'**extérieur**,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

♥ Définition T1.9 : 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 :

$$\vec{F} = PS\vec{n} \Rightarrow P = \frac{F}{S}$$

Unité pascal, symbole Pa ; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ et $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

**II/B) 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 T1.10 : Énergie totale

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

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

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

Interprétation T1.3 : Énergie interne

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 T1.11 : Énergie interne

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

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

♥ Propriété T1.2 : Énergie interne

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

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

Unité

J

II/B) 4 Capacité thermique

♥ Définition T1.12 : Capacité thermique à vol. constant

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

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n}$$

extensive

Unité

J·K⁻¹

Massique

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

en J·K⁻¹·kg⁻¹

Molaire

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

en J·K⁻¹·mol⁻¹

♥ Interprétation T1.4 : Capacité thermique à vol. constant

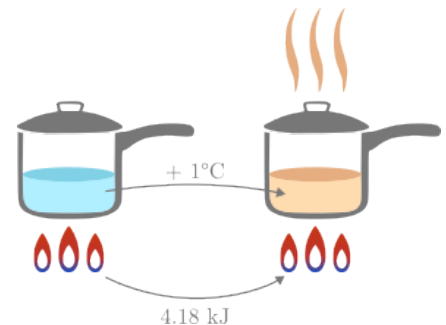
La capacité thermique représente l'**aptitude** d'un système à **absorber ou restituer** de la **chaleur** au cours d'une transformation pendant laquelle sa **température varie**.

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

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

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.

C'est de là que vient la définition de la calorie : c'est l'énergie à apporter à 1 g d'eau liquide pour $\Delta T = 1 \text{ K}$ 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 T1.13 : 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 T1.1 : 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 T1.14 : 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 T1.4 : Équilibres entre deux systèmes

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.

Exemples de non-équilibre

Glaçon sorti du congélateur : température pas constante.

Mur de maison en hiver : il y a un transfert thermique au travers du mur, T non uniforme (dépend de x), mais peut être constant dans le temps (pour chaque x , T indépendant de t).

III/B Conditions d'équilibres

♥ Définition T1.15 : Condition d'équilibre

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

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

♥ Propriété T1.3 : Équilibre thermique

Deux systèmes sont en équilibre thermique si leurs **échanges thermiques se compensent** :

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

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 T1.4 : Équilibre mécanique

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

$$\sum \vec{F}_{\text{ext} \rightarrow \text{paroi}} = \vec{0}$$

♥ Attention T1.2 : Piège équilibre mécanique

La plupart du temps, l'**équilibre mécanique impose** $P_1 \neq P_2$!

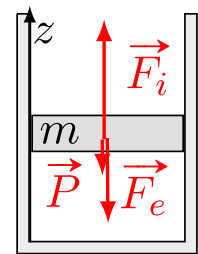
♥ Application T1.2 : Équilibre mécanique

Un récipient est séparé de l'extérieur par un piston mobile de masse m . On appelle P_0 la pression extérieure. Dédurre 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.

◇ **Forces** : $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$ $\vec{F}_{\text{int}} = P_1 S \vec{u}_z$ $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_0 S \vec{u}_z$

◇ **Équilibre** : $\sum_i \vec{F}_i = \vec{0} \Leftrightarrow P_1 S = P_0 S + mg$

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


Schéma

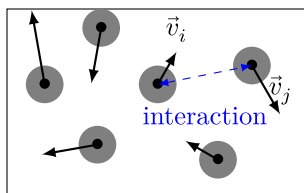
IV Description d'un gaz

IV/A Modélisation

♥ Définition T1.16 : Gaz parfait monoatomique

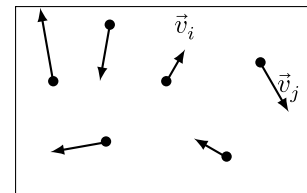
Le modèle du **gaz parfait monoatomique** implique les hypothèses suivantes :

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



Gaz Réel

FIGURE T1.1 – Gaz réel.



Modèle du gaz parfait

FIGURE T1.2 – Gaz parfait.

Remarque T1.3 : 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 T1.5 : 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 parfait sont reliées par l'équation d'état $f(P, V, T, n) = 0$ telle que :

$$\boxed{PV = nRT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P \text{ en Pa} \\ V \text{ en m}^3 \\ n \text{ en mol} \\ T \text{ en Kelvin (K)} \\ R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{cases}$$

Analyse dimensionnelle

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

♥ Attention T1.3 : Unités gaz parfait

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

Application T1.3 : 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

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

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

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

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

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 T1.17 : 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 $y = RT$:

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

Exemple T1.5 : Diagrammes d'AMAGAT

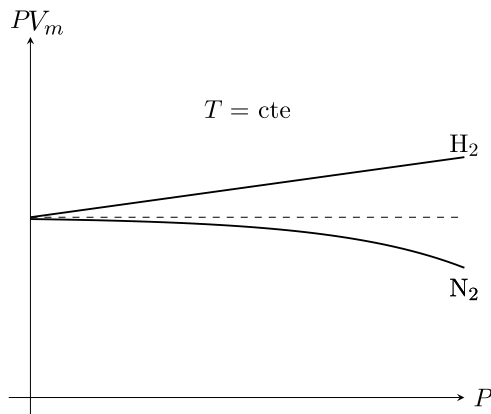


FIGURE T1.3 – Diagramme d'AMAGAT pour deux gaz distincts à faible pressions.

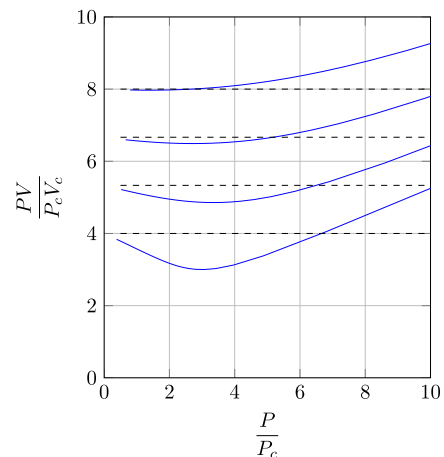


FIGURE T1.4 – Diagramme d'AMAGAT pour le diazote à différentes températures.

♥ Définition T1.18 : Isotherme de WATT

On appelle **diagramme de WATT** les diagrammes (P,V) , c'est-à-dire dans lequel on représente la pression en ordonnée et le volume en abscisse, à température constante, et de **CLAPEYRON** les diagrammes (P,v) , avec le volume *massique*.

Si le gaz est **parfait**, alors l'isotherme T_0 est une **parabole** d'ordonnée $y = RT_0/(V)$:

$$(P)^{\text{G.P.}} = \frac{RT_0}{V}$$

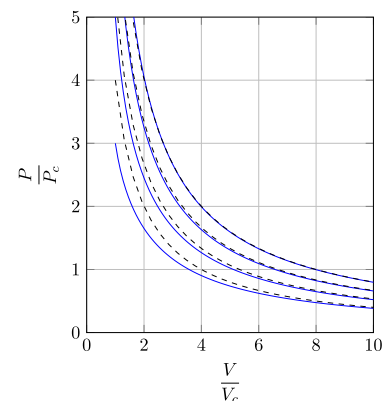


FIGURE T1.5

♥ Important T1.1 : 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

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



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

IV/C Aspects énergétiques

$$\langle e_{c,i} \rangle = D \cdot \frac{1}{2} k_B T \quad \text{avec} \quad k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad \text{constante de BOLTZMANN}$$

1) monoatomique; 2) diatomique rigide.

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

The diagram illustrates two types of rotation. On the left, a horizontal line segment with a black dot at each end is shown. A vertical line passes through the midpoint of the segment, with an arrow indicating a counter-clockwise rotation. On the right, a similar horizontal line segment with black dots at each end is shown, with a curved arrow indicating a clockwise rotation.

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

$$U = e_c + \underbrace{e_p}_{=0}$$

$$\begin{aligned} U &= N \langle e_{c,i} \rangle = N \cdot \frac{D}{2} \cdot k_B T, \\ \Leftrightarrow U &= \frac{D}{2} \cdot n \underbrace{\mathcal{N}_A k_B}_{=R} T \quad \left. \vphantom{\frac{D}{2}} \right) N = n \mathcal{N}_A \\ \Leftrightarrow U &= \frac{D}{2} n R T \end{aligned}$$

Important T1.2 : U^{mono} et U^{dia}

Gaz parfait monoatomique

$$U^{\text{mono}} = \frac{3}{2}nRT$$

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

Gaz parfait diatomique

$$U^{\text{dia}} = \frac{5}{2}nRT$$

$$C_V^{\text{mono}} = \frac{5}{2}nR \Leftrightarrow C_{V,m}^{\text{mono}} = \frac{5}{2}R$$

♥ Loi T1.1 : de JOULE (première)

Énoncé

L'énergie interne molaire ou massique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T)$$

Conséquence

$$dU_m = C_{V,m} dT \Leftrightarrow \Delta U_m = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$$

$$C_{V,m} = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T$$

Application T1.5 : 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 :

$$C_V = 0,78n \times \frac{5}{2}R + 0,21n \times \frac{5}{2}R + 0,01n \times \frac{3}{2}R$$

$$\Rightarrow C_{V,m} = 0,78 \times \frac{5}{2}R + 0,21 \times \frac{5}{2}R + 0,01 \times \frac{3}{2}R$$

$$\Rightarrow \underline{C_{V,m} = 20,70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 20,79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

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

IV/D Vitesse

♥ Propriété T1.7 : Distribution des vitesses

Dans un gaz, il y a :

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

On observe alors une répartition suivant une densité de probabilité de la forme de la Figure T1.7.

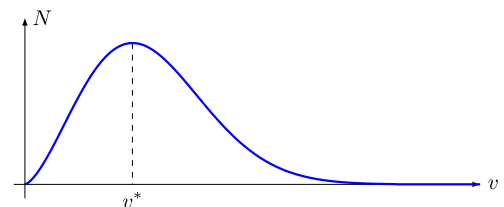


FIGURE T1.7 –
Distribution des vitesses dans un gaz.

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 T1.8 : 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 de degré de liberté D :

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

♥ Démonstration T1.2 : Vitesse quadratique moyenne

D'une part :

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

D'autre part :

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

Pour l'ensemble :

$$\frac{1}{2} n \underbrace{m_i \mathcal{N}_A}_{=M} v^{*2} = \frac{D}{2} n \underbrace{\mathcal{N}_A k_B}_{=R} T \quad \times N = n \mathcal{N}_A$$

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

Ordre de grandeur T1.5 : Vitesse quadratique moyenne air

Sachant que $M(N_2) + M(O_2) = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculez v^* pour :

1) L'air à 25 °C ;

2) L'air à 0 °C ;

1) $T = 298 \text{ K} \Rightarrow v^* \approx 650 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

2) $T = 273 \text{ K} \Rightarrow v^* \approx 625 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

V Phases condensées

V/A Modélisation

♥ Définition T1.20 : 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

$$V \text{ indépendant } P : \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{n,T} = 0$$

Indilatable

$$V \text{ indépendant } T : \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n,P} = 0$$

Ainsi, une phase **incompressible et indilatable** à n fixée **ne peut changer de volume**.

V/B Équation d'état

♥ Propriété T1.9 : Équation d'état phase condensée

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

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

Remarque T1.5 : Compressibilité et dilatation

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 T1.6 : Comparaison aux gaz

TABLEAU T1.1 – Évolution relative de volume par ΔT , ΔP selon la phase.

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

V/C Aspects énergétiques

♥ Propriété T1.10 : U^{cond}

Comme pour le G.P., l'énergie interne molaire d'une phase condensée incompressible et indilatable **ne dépend que de la température** (1^{re} loi de JOULE) :

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

♥ Démonstration T1.3 : 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

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

♥ Propriété T1.11 : C^{cond}

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

$$C_m^{\text{cond}} = \frac{dU_m^{\text{cond}}}{dT} \Leftrightarrow dU_m^{\text{cond}} = C_m^{\text{cond}} dT$$

Remarque T1.6 : C^{cond}

On ne précise pas « à volume constant » puisque c'est le principe de la phase condensée incompressible et indilatable.

Ordre de grandeur T1.7 : Capacités thermiques condensées

Élément	Eau ¹	Bois	Fer	Aluminium	Cuivre
c (J·K ⁻¹ ·kg ⁻¹)	4180	1000 ; 2000	444	897	385

1. À connaître absolument !