

# CHAP. 20 : Introduction à la thermodynamique

## Qu'est-ce que la thermodynamique ?

Le but ultime de la thermodynamique est **d'expliquer et de prévoir** grâce à **trois grands principes** le **comportement d'un système** comprenant un **très grand nombre de particules** ( $N \gg 6,02 \cdot 10^{23}$ ) **sans chercher à expliquer ni à prévoir le mouvement de chacune d'entre elles.**

## I Étude générale d'un système de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

### I.1) Les différentes échelles de description

Echelle	Microscopique	Mésoscopique	Macroscopique
Taille caractéristique	$\lambda \approx 10^{-10} m$	$\lambda \ll \delta \ll L$	$L$
Le système est-il continu à cette échelle ?	Système <b>discontinu</b>	Assez de particules ( $N > 10^{10}$ ) pour réaliser <b>des moyennes statistiques</b> la matière apparaît comme continue.	<b>la matière constituant le système apparaît continu</b>
Thermodynamique applicable ?	T, P, V non définis Seule la mécanique est applicable	<b>Thermodynamique applicable</b>	T, P, V définies <b>Thermodynamique applicable</b>

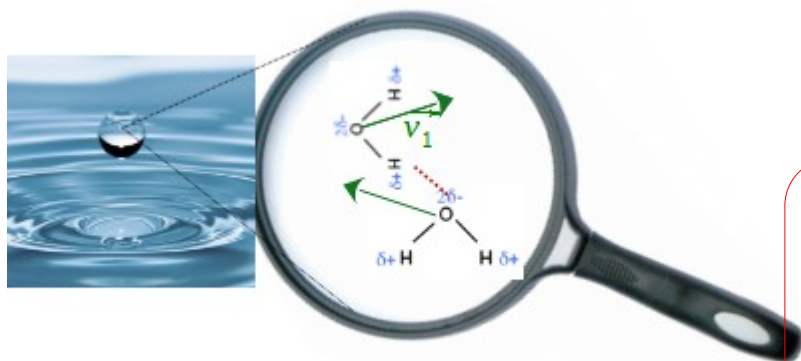
### I.2) Intérêt de l'échelle mésoscopique :

Le chauffage d'une classe en hiver constitue un exemple de situation où une modélisation à l'échelle mésoscopique est intéressante. La température n'est pas uniforme dans toute la classe : vous savez très bien qu'il fait plus chaud près du radiateur ! **Une modélisation macroscopique ne permet donc pas de décrire comment se répartit la température dans la salle.** Cependant, il n'est pas non plus nécessaire de recourir à une modélisation microscopique et de décrire le mouvement de chaque molécule de l'air lorsqu'elle s'approche ou s'éloigne du radiateur. Une modélisation où la température est supposée uniforme dans chaque volume mésoscopique (de l'ordre de  $1 \text{ cm}^3$ ) est la plus adaptée, et conduit à des résultats en excellent accord avec la réalité

### Exemple d'une goutte d'eau de 18 g

18 g d'eau contiennent une mole d'eau soit  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  molécules

Soit environ six cents mille milliards de milliards de molécules



#### a) Paramètres nécessaire à la description du système microscopique :

Chaque molécule d'eau possède une position  $(x_i, y_i, z_i)$   
**Soit au total  $3N$  variables pour décrire le système**

Pour connaître les vecteurs position à tout instant, on peut écrire le PFD pour chaque molécule sachant que les forces d'interactions entre les molécules dépendent des distances entre les molécules (donc de toutes les positions). On ensuite trouver la position en resolvant les équations différentielles

**Il faut au moins écrire et résoudre  $3N$  équations pour prédire le comportement du système microscopique par la mécanique ( 2ème loi de Newton)**

**Soit environ un million de milliards de milliards d'équations pour 18 g d'eau !**

**b) Ordre de grandeur juste pour le stockage** : Stocker la position et la vitesse d'une molécule en simple précision (32 bit) demande  $6 \times 32 / 8 = 24$  octets. Sur un disque de 1 To, on peut donc stocker la position et la vitesse de  $4 \cdot 10^{10}$  particules, soit  $7 \cdot 10^{-14}$  mol il faut donc plusieurs milliards de disque de 1To pour stocker à un instant donné les informations concernant les molécules dans une mole d'eau :

**À retenir : Il est totalement irréaliste de décrire par une approche mécanique le mouvement de tous les constituant d'un système macroscopique**

Heureusement pour nous :

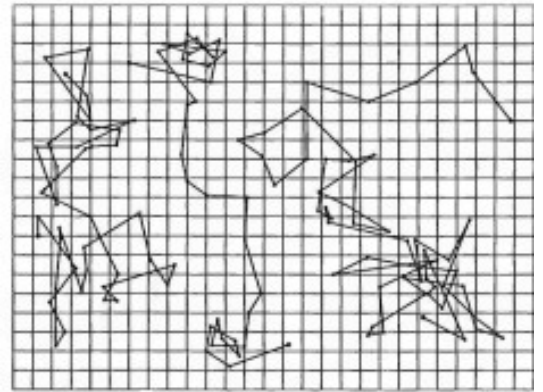
**Connaître le mouvement de chaque molécule n'a pas vraiment d'intérêt à « notre échelle » À l'aide d'une étude statistique et probabiliste on peut s'intéresser seulement au comportement moyen des molécules, qui donne suffisamment d'informations utiles pour étudier le système à l'échelle macroscopique**

La description du système macroscopique ne nécessite qu'un nombre restreint de paramètres (comme T, P, V etc). Ces paramètres thermodynamique sont issus du moyennage statistique que nous allons préciser

### I.3) L'agitation thermique

Les particules microscopiques sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique. On parle d'agitation thermique à cause du caractère désordonné de ces mouvements.

**a) Mise en évidence historique** : Le physicien français Jean Perrin, au début du XXème siècle, mit le premier en évidence l'agitation thermique en étudiant le mouvement brownien (dans le but de déterminer la constante d'Avogadro et de prouver l'existence des atomes). Il plaça des particules de taille de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  en suspension dans un liquide., et observa que ces particules avaient des trajectoires constituées de segments de droite successifs dont les directions et les longueurs sont aléatoires (voir figure ci-contre).



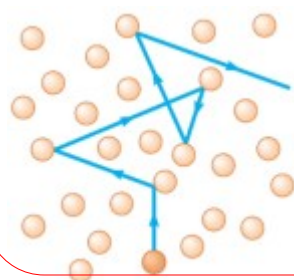
Les changements continuels de direction sont dus aux chocs de la particule brownienne avec les molécules du liquide qui sont en mouvement d'agitation thermique.

**b) Mouvement microscopique des constituants de la matière**

- Dans un solide, les particules microscopiques vibrent autour de leur position d'équilibre.

- Dans un liquide ou un gaz les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement. Leur mouvement est analogue à un mouvement brownien.

**c) Libre parcours moyen  $\ell$**



**On appelle libre parcours moyen la distance moyenne  $\ell$  parcourue par une particule entre deux chocs.**

**L'ordre de grandeur du libre parcours moyen est :**  
 $10^{-10}$  m dans un liquide,  
 $10^{-7}$  m dans un gaz dans les conditions normales

### I.4) Énergie interne d'un système thermodynamique

On peut décomposer l'énergie mécanique d'un système de la façon suivante

$$E_m = E_{m,macro} + E_{m,micro}$$

Énergie mécanique relative au mouvement d'ensemble du système  $\Sigma$  (causé par les forces extérieures)

Cette énergie est indépendante de toute interaction avec l'extérieur

On appelle énergie interne du système  $\Sigma$  l'énergie mécanique microscopique de  $\Sigma$  dans le référentiel où  $\Sigma$  est au repos

$$U = E_{m,micro} = E_{c,micro} + E_{p,micro}$$

### I. 5) Moyenne d'ensemble d'une grandeur

De façon générale, on s'intéresse à une grandeur  $G$  attribuable en propre à chaque particule, par exemple la vitesse, l'énergie cinétique, la position, etc. valeur moyenne au sein du gaz

Moyenne de  $G$  sur l'ensemble des particules  $\rightarrow \langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G_i \leftarrow$  Valeur de  $G$  associée à la particule  $i$

cette moyenne est une moyenne sur les particules

**Rmq :** La température ou la pression ne sont pas des grandeurs que l'on peut attribuer à une molécule (on verra au paragraphe suivant que ce sont des grandeurs intensives)

### I.6) Propriétés d'un système thermodynamique

$\rightarrow$  Un système thermodynamique (nommé souvent  $\Sigma$ ) est un système contenant un grand nombre de particules ( $N \gg 10^{10}$ ) définissant un volume  $V$ .

#### a) Exemples de systèmes thermodynamiques

**Système 1 :**

L'air contenu dans le ballon d'une montgolfière en ascension



**Système 2 :**

L'air contenu dans un ballon de Rugby immobile



**Système 3 :**

L'eau contenue dans une goutte



**Système 4 :**

L'eau contenue dans un thermos immobile



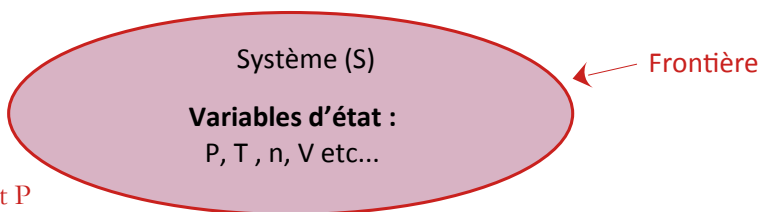
#### b) Schématisation d'un système thermodynamique

Milieu extérieur

Très souvent l'air ambiant

Pression  $p_{ext}$  température  $T_{ext}$

Qui peuvent a priori être différentes de  $T$  et  $P$



En toute rigueur le milieu extérieur est l'air ambiant seulement pour le système 3 (la goutte d'eau).

Mais très souvent **on assimile la frontière au contenant du système** (enveloppe de la montgolfière, le ballon de rugby, le thermos etc...) qui lui-même est plongé dans l'air. Le système est alors {enveloppe + air}, {ballon + air} et {thermos + eau}

## c) système ouvert, fermé, isolé

Le système ne peut pas échanger ni de la matière ni l'énergie (sous forme de chaleur) avec l'extérieur

On dit que le système est isolé

Exemple : eau dans un thermos (dans une certaine mesure ...)

Le système n'échange pas de matière avec l'extérieur mais laisse passer l'énergie avec l'extérieur

On dit que le système est fermé

Exemple : air dans un ballon

Le système peut échanger de la matière et l'énergie avec l'extérieur

On dit que le système est ouvert

Exemples :

Air sous l'enveloppe de la montgolfière  
Goutte d'eau quand elle touche la surface de l'eau

Vocabulaire : Si le volume du système fermé ne peut pas varier, on dit que le système est **incompressible** c'est souvent le cas pour les liquides et les solides mais pas pour les gaz !

**Rmq** : cela revient aussi à dire que la masse volumique est à tout instant la même

L'extérieur est aussi un système. Plus précisément il est souvent un **thermostat** :

**Un thermostat est un système dont la température ne varie pas même si le système d'étude échange de l'énergie avec lui.**

**Propriété de la frontière : la paroi est dite : - athermane si elle ne permet pas d'échange d'énergie  
- diathermane si elle peut échanger de l'énergie**

## I.7) Variables d'état

## a) Définition

Les grandeurs macroscopiques permettant de **décrire un système thermodynamique** sont appelées **variables d'état**.

Elles permettent de rendre compte de toute l'information caractérisant le système à l'échelle macroscopique.

Exemples : T, P, V, etc.

Rmq : les variables d'état peuvent avoir un comportement différent lorsqu'on réunit deux systèmes identiques : Si l'on mélange deux volumes d'eau  $V$  identiques à la même température  $T$ , on obtient un volume  $2V$  d'eau à la température  $T$ . Le volume et la température sont des variables de natures différentes : le volume est une variable extensive et la température une variable intensive.

## b) Variables extensives

**Une variable extensive est une variable  $X$  qui dépend de la taille du système.**

Plus précisément, Si l'on réunit deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  **identiques** caractérisés par les valeurs  $X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$ , la valeur de  $X$  pour le système  $\Sigma_1 + \Sigma_2$  est :

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

Exemples : Le volume  $V$ , le nombre de particules microscopiques  $N$ , la quantité de matière  $n = N/N_A$  et la masse  $m$  sont des variables d'état extensives.

## c) Variables intensives

Une **variable intensive** est une variable  $Y$  qui **ne dépend pas** de la taille du système. (lors de l'union de deux systèmes)

Si l'on réunit deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  identiques caractérisés par les valeurs  $Y_{\Sigma_1} = Y_{\Sigma_2}$

la valeur de  $Y$  pour le système  $\Sigma_1 + \Sigma_2$  est :

$$Y_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = Y_{\Sigma_1} = Y_{\Sigma_2} .$$

Exemples : **La pression  $P$ , la température  $T$  sont deux variables intensives.**

Rmq (voc) : Les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées fonctions d'état.

**d) Équation d'état**

On appelle équation d'état une relation entre les grandeurs d'état  $T, P, V$  et  $n$ .

Formellement, une équation d'état signifie qu'il existe une fonction  $f$  telle que  $f(P, V, T, n) = 0$ .

Exemple G.P :  $PV = nRT$

**I.8) Équilibre thermodynamique**

**a) Définition**

**Un système thermodynamique  $\Sigma$  est dit en équilibre thermodynamique si ses variables d'état sont constantes dans l'espace et au cours du temps.**

**Rmq1 :**

▪ L'équilibre thermodynamique implique

- **L'équilibre thermique** : la température doit être la même dans tout  $\Sigma$ .

- **L'équilibre mécanique macroscopique** : il ne doit y avoir aucun mouvement macroscopique de matière et la somme des forces doit être nulle sur toutes les parties mobiles du système. ( pas équilibre à l'échelle micro ! )

**Rmq2 :** Ce critère est à nuancer par exemple un fluide en équilibre hydrostatique est à l'équilibre thermodynamique même si la pression n'y est pas uniforme. Le « vrai » critère est l'absence de flux thermique ou de matière dans le système, notions que vous aborderez en PC ou PSI

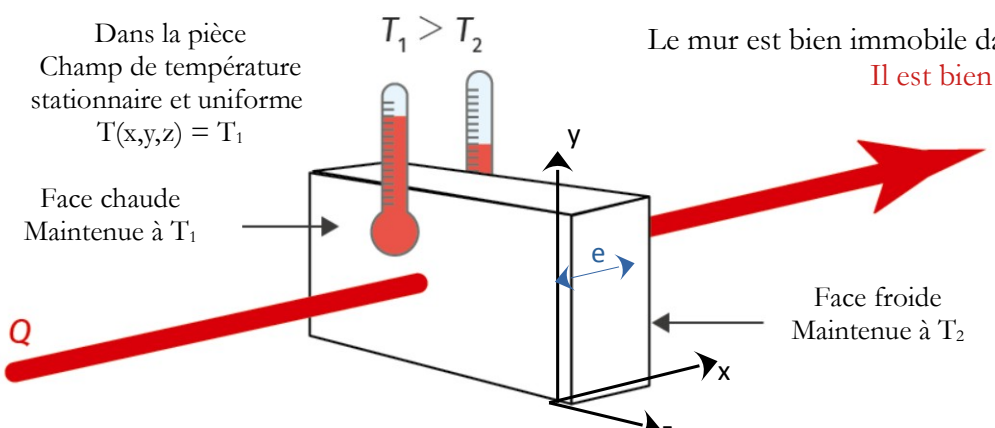
**Rmq3 :** Citer un exemple de système thermodynamique **réel rigoureusement à l'équilibre** est **loin d'être évident** : l'équilibre est donc la plupart du temps **une modélisation idéalisée**, qui décrit correctement l'état d'un système sur des durées raisonnablement longues. En revanche, donner des exemples de systèmes hors-équilibre est beaucoup plus aisé.

**b) Exemple de système pas à l'équilibre thermodynamique**  
 Système : mur dont les parois ont une température fixée  $T_1$  et  $T_2$

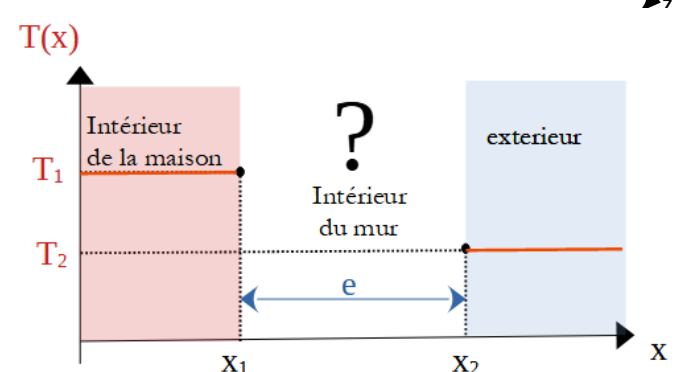
Dans la pièce  
Champ de température stationnaire et uniforme  
 $T(x,y,z) = T_1$

Face chaude  
Maintenue à  $T_1$

Le mur est bien immobile dans le référentiel terrestre supposé galiléen :  
**Il est bien à l'équilibre mécanique**



$T(x)$



Intérieur de la maison  $T_1$

Intérieur du mur ?

extérieur  $T_2$

$x_1$   $x_2$   $x$

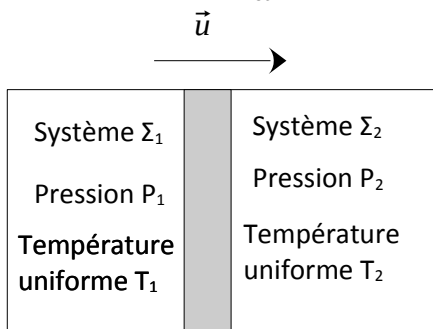
Si le champ de température **est uniforme** sur une section du mur perpendiculaire à  $(OX)$ , il s'écrit alors  $T(x,t)$  ( indep de  $y$  et  $z$  )  
 Si de plus le champ est stationnaire, il s'écrit  $T(x)$

**Par contre il doit forcément varier selon  $x$  pour passer de  $T_1$  à  $T_2$  (ici une description mésoscopique serait utile)**

Conclusion : le système n'est pas à l'équilibre thermique donc pas non plus à l'équilibre thermodynamique

**c) Exemple de système à l'équilibre thermodynamique : équilibre de pression entre deux compartiments**

Considérons une enceinte fermée rigide contenant du gaz séparée en deux compartiments. La paroi entre les deux compartiments peut coulisser dans la direction du vecteur unitaire  $\vec{u}$ . On suppose que cette paroi est soumise aux deux forces de pression exercées par le gaz de chaque compartiment  $\vec{F}_{p1}$  et  $\vec{F}_{p2}$ , ainsi qu'à une force de frottement solide  $\vec{f}_{sol}$ . Déterminer la condition d'équilibre thermodynamique



Système étudié :  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2 + \{\text{Paroi entre les 2 systèmes}\}$

Pour avoir équilibre thermique : il faut  $T_1 = T_2 = T_{\text{paroi}}$

Condition d'équilibre mécanique de la paroi entre les deux systèmes

$$\vec{F}_{p1} + \vec{F}_{p2} + \vec{f}_{sol} = \vec{0} \Leftrightarrow P_1 S \vec{u} - P_2 S \vec{u} \pm f_{sol} \vec{u}$$

en effet  $f_{sol} = \pm f_{sol} \vec{u}$  selon le sens de la force de frottement

projection sur  $\vec{u}$  :

$$P_1 S - P_2 S \pm f_{sol} = 0$$

À savoir retrouver

Quand  $P_1 > P_2$  on a  $f_{sol} = -f_{sol} \vec{u}$

Quand  $P_1 < P_2$  on a  $f_{sol} = +f_{sol} \vec{u}$

**Rmq :** Les pressions ne sont pas égales à l'équilibre sauf si  $f_{sol} = 0$  (très souvent le cas)

**Application :** dans le cas du ballon de baudruche à l'équilibre thermodynamique la pression à l'intérieur du ballon est-elle plus grande ou plus faible que celle à l'extérieur ?  $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$  car  $\vec{F}_{rap}$  dirigée vers l'intérieur

## II Étude cinétique des gaz

### II.1) Distribution des vitesses moléculaires

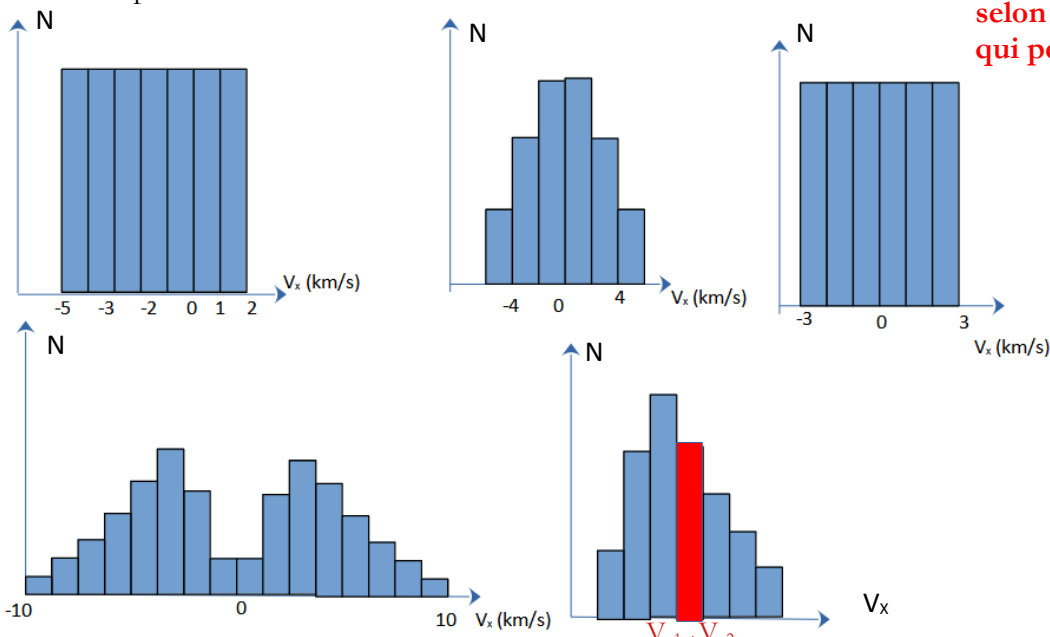
On a vu qu'il est impossible de connaître la vitesse de chaque molécule d'un échantillon de taille macroscopique parce qu'elles sont trop nombreuses. On fait alors l'hypothèse que les vitesses des molécules de l'échantillon sont aléatoires et on s'intéresse à la distribution probabiliste des vitesses.

Objectif : **Déterminer le nombre moyen de molécules ayant une vitesse  $\vec{v}$  donnée dans l'échantillon de N molécules ou, ce qui revient au même, quelle est la probabilité pour une molécule d'avoir la vitesse  $\vec{v}$  ?**

Sans connaître la réponse précise à cette question on peut dire que la distribution doit avoir 2 propriétés

#### Introduction :

Exemples de distributions à une dimension



(on ne considère que la composante selon  $\vec{e}_x$  du vecteur vitesse (notée  $v_x$ ) qui peut être positive ou négative selon le sens de propagation)

**Question :** À priori, quelle(s) distribution(s) à vous semble(nt) irréaliste ?

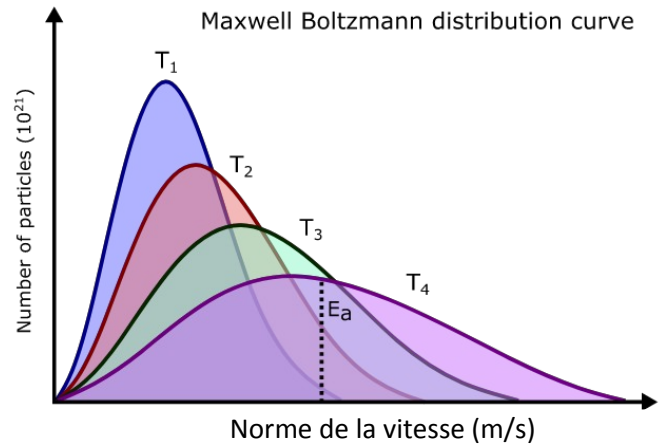
Réponse

Les distributions qui ne sont pas symétriques par rapport à 0 ne sont pas possibles car elle signifient que les particules se déplacent préférentiellement dans un sens

L'aire de ce rectangle divisée par l'aire totale de la distribution correspond à la probabilité qu'une molécule possède une vitesse entre  $V_{x1}$  et  $V_{x2}$

**Rmq :** On pourrait aussi représenter la distribution de la norme de la vitesse  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  (forcement positive)

La distribution de  $v$  est donnée par la statistique de Maxwell Boltzmann  
Elle dépend de la température



**a) Propriété 1 : homogénéité**

- la distribution est homogène : la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse  $\vec{v}$  est indépendante de sa position et elle est la même pour toutes les molécules ;

**b) Propriété 2 : isotropie de la distribution de vitesse**

- la distribution est isotrope :

La probabilité est la même pour deux particules de vitesses de même norme  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

Mais de directions différentes (parce qu'il n'y a pas de direction privilégiée dans le gaz ni de sens privilégié).

Autrement dit : la distribution de  $v_x$  est la même que celle de  $v_y$ , de  $v_z$ , de  $-v_x$ , de  $-v_y$  et de  $-v_z$

**II.2) Vitesse d'une molécule de gaz et température thermodynamique**

La notion physiologique de température est connue de chacun : elle correspond à une sensation de « chaud » ou de « froid » (termes qui s'avéreront incorrects par la suite car ils correspondent à des échanges d'énergie et non à une caractéristique intrinsèque). Ainsi, un barreau de bois paraît plus chaud qu'un barreau de fer même si leur température est identique. En fait, le fer conduit mieux la chaleur que le bois et, quand on touche du fer plus froid que le corps, ce dernier fournit de l'énergie au barreau qui est plus vite évacuée que dans le cas du bois.

Objectif : On va préciser ici la définition de la température et la rattacher à un phénomène physique de façon à en faire une grandeur mesurable

**Question :** à quelle vitesse se déplacent les molécules du gaz ?

Première idée : calculer la vitesse moyenne de leurs centres d'inertie  $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$

Puisque a priori il y a autant de molécules ayant la vitesse  $\vec{v}$  que la vitesse opposée  $-\vec{v}$  on arrive à :

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0} \text{ donc } \langle \vec{v} \rangle \text{ n'est pas un bon indicateur de la vitesse des molécules}$$

**a) Vitesse quadratique moyenne**

La vitesse quadratique moyenne  $u$  est par définition la racine carrée de la valeur moyenne du carré des vitesses, soit :

$$u = \sqrt{\langle \vec{v} \cdot \vec{v} \rangle} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$



**Rmq1 :** On pourra noter l'analogie entre cette définition et la définition de la valeur efficace en électrocinétique.... À la différence que la moyenne est temporelle pour la valeur efficace

**Rmq2 :** L'indice  $i$  porte sur les particules indicées de 1 à  $N$  et pas sur les directions  $x, y, z$

la norme de la vitesse  $v_1$  de la particule numérotée 1 qui constitue de le gaz étudié est  $v_1 = \sqrt{v_{x1}^2 + v_{y1}^2 + v_{z1}^2}$

**b) Définition de la température à partir de l'énergie cinétique moyenne**

*anim*

La température  $T$  est une grandeur qui mesure l'énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique des particules microscopiques.

Dans un gaz monoatomique (gaz dont les molécules ne comportent qu'un seul atome) l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est :

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

où  $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  est la **constante de Boltzmann**.

La température  $T$  se mesure en kelvin, de symbole  $K$ , liée aux degrés Celsius par :  $\theta = T - 273,15K$ .

**c) Lien entre la température et la vitesse quadratique moyenne**

Énergie cinétique moyenne d'une molécule monoatomique, assimilable à un point matériel de masse  $m$  et vitesse  $v$  :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad \text{avec} \quad u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad \text{la vitesse quadratique moyenne}$$

On en déduit  $\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \Leftrightarrow u^2 = \frac{3 k_B T}{m} \Leftrightarrow u = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$

À savoir retrouver

Rmq : On admettra que cette relation est valable aussi dans le cas d'un gaz de molécules polyatomiques. L'expression **gaz parfait monoatomique** désigne un gaz parfait dont les molécules ne comportent qu'un atome (cas de l'hélium)

**d) Ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne**

On peut calculer  $u$  dans le cas de deux gaz pour se rendre compte de l'ordre de grandeur important de cette vitesse à une température de 300 K :

- pour le dihydrogène  $H_2$ ,  $m_{H_2}^* = 2 \times 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  (deux fois la masse d'un proton) et :

$$u_{H_2} = \sqrt{\frac{3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 300}{2 \times 1,67 \cdot 10^{-27}}} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1},$$

- pour le dioxygène  $O_2$ ,  $m_{O_2}^* \simeq 32 \times 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  et :

$$u_{O_2} \simeq \frac{1}{\sqrt{16}} u_{H_2} = 4,8 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

**II.3) Pression thermodynamique**

On appelle :  $m^*$  la masse d'une molécule du gaz

$n^* = N/V$  la densité moléculaire, nombre de molécules par unité de volume.

**Objectif : Déterminer le lien entre la pression d'un gaz au voisinage d'une paroi et la vitesse des particules .**

Pour le calcul on prend une base  $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  telle que  $\vec{e}_x$  est dans la direction de  $\vec{dS}$

**On fait les hypothèses simplificatrices suivantes:**

- les molécules ont toutes une vitesse de norme égale à  $u$  (vitesses quadratique moyenne) **H1**
- les molécules se déplacent uniquement dans la direction et le sens de  $+\vec{e}_x$  (voir schéma) **H2**
- en raison de l'isotropie de la distribution, il y a  $N/6$  des molécules qui se déplacent dans la direction et le sens de chacun des six vecteur  $+\vec{e}_x$   $+\vec{e}_y$   $+\vec{e}_z$   $-\vec{e}_x$   $-\vec{e}_y$   $-\vec{e}_z$  **H3**

Force pressante élémentaire sur  $dS$  :  $d\vec{F}_p = -P \vec{dS} = P dS \vec{e}_x$

Cette force est causée par le choc des particules de gaz sur la paroi

**Étape 1 : étude d'une molécule qui tape entre  $t$  et  $t+dt$**

**Système :** { une molécule suffisamment proche de la paroi pour pouvoir taper sur la surface élémentaire entre  $t$  et  $t+dt$  }

du point de vue d'une molécule le PFD donne :

$$\frac{d\vec{p}^*}{dt} = dF_{paroi}^* \quad \text{ou} \quad \vec{p}^* \text{ est le vecteur quantité de mouvement}$$

$dF_{paroi}^*$  est la force élémentaire de la paroi sur une molécule

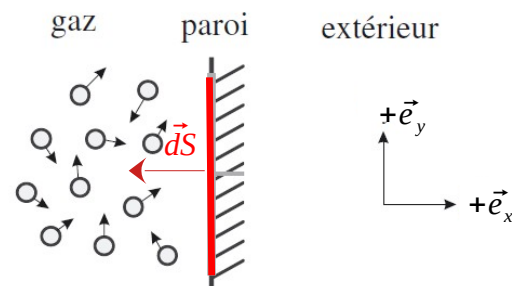


Schéma de la situation Sans H2

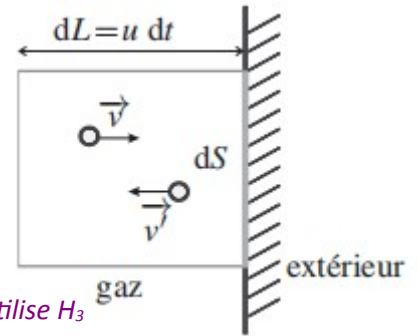
On veut exprimer  $d\vec{F}_{paroi/*}$

On calcule tout d'abord la variation de quantité de mouvement d'une molécule rebondissant sur la paroi. avant le choc  $\vec{v}(t) = u\vec{e}_x$  et après le choc :  $\vec{v}(t+dt) = -u\vec{e}_x$  *changement de sens* *On utilise  $H_1$  et  $H_2$*   
 la variation de quantité de mouvement est  $d\vec{p}^* = \vec{p}^*(t+dt) - \vec{p}^*(t) = m^*\vec{v}(t+dt) - m^*\vec{v}(t) = m^*(-u\vec{e}_x) - m^*(u\vec{e}_x)$

Soit  $d\vec{p}^* = -2m^*u\vec{e}_x$  donc  $\frac{d\vec{p}^*}{dt} = d\vec{F}_{paroi/*} = \frac{-2m^*u}{dt}\vec{e}_x$

Étape 2 : étude de **toutes** les molécules qui tapent entre t et t+dt

- Les molécules venant heurter la paroi dS entre t et t+dt doivent se situer à une distance inférieure ou égale à  $dL = udt$ .
- Ce sont donc les molécules occupant le volume cylindrique d, de hauteur dL et de section dS, situé devant la surface avec  $dV = dL dS = u dt dS$
- Le nombre de molécule dans ce volume est  $dN = n^* dV = n^* u dt dS$



Mais : seulement 1/6 de ces molécules ont une vitesse initialement selon  $\vec{e}_x$  *On utilise  $H_3$*

La force de la paroi sur toutes les molécules qui tapent entre t et t+dt est donc :

$$d\vec{F}_{paroi/dN} = \frac{dN}{6} d\vec{F}_{paroi/*} = \frac{-2m^*u}{6 dt} (n^* u dt dS) \vec{e}_x \Leftrightarrow d\vec{F}_{paroi/dN} = -\frac{1}{3} n^* m^* u^2 dS \vec{e}_x$$

Étape 3 : lien avec ce que subit la paroi : Principe d'action réaction

$$d\vec{F}_p = -P d\vec{S} = d\vec{F}_{dN/paroi} = -d\vec{F}_{paroi/dN} \Leftrightarrow P dS \vec{e}_x = -\left(-\frac{1}{3} n^* m^* u^2 dS \vec{e}_x\right)$$

D'après le principe d'action réaction (3ème Loi de Newton) :

finalement

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

À savoir retrouver

### II.3) Modèle du GP

#### a) Définition

On modélise un gaz réel par des particules de rayon r toujours en mouvement entrant en collision les unes avec les autres et interagissant entre elles à distance (forces de Van der Waals)

Un gaz parfait est une **modélisation idéalisée** d'un gaz réel.

Pour un gaz parfait on fait les approximations suivantes :

- Les particules sont ponctuelles ( $r \ll$  distance entre 2 particules)
- Les interactions à distance sont inexistantes (Seules les collisions sont à prendre en compte)

#### b) Équation d'état d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait  $PV = nRT$

$R = k_B N_A = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 En Pa      En  $\text{m}^3$       En mol      En Kelvin

#### c) Volume molaire d'un G.P

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

à P et T fixée le volume occupé par une mole d'un gaz parfait est fixé (ne dépend pas des constituants du gaz)

A.N à  $T = 298 \text{ K}$  et  $P = 10^5 \text{ Pa}$   $V_m = 22,4 \text{ L/mol}$   
 (25°C)

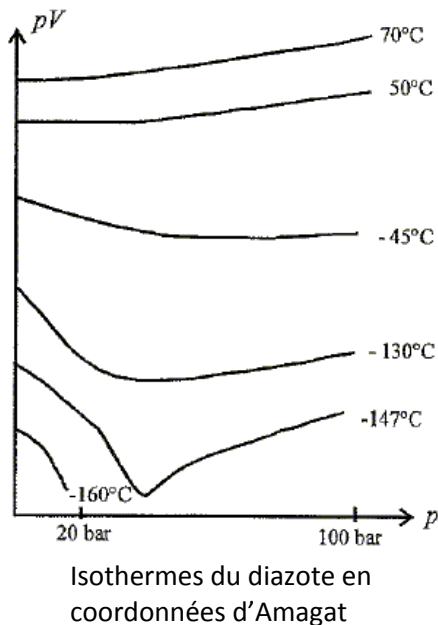
Rmq :  $V_m \text{ liquide} < V_m \text{ GP}$   
 $V_m \text{ eau liquide} = 0,018 \text{ L/mol}$

à  $T = 273 \text{ K}$  et  $P = 10^5 \text{ Pa}$   $V_m = 20,5 \text{ L/mol}$   
 $20,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$

## II.4) Du gaz parfait au gaz réel : diagrammes thermodynamiques

### a) Réseau d'isothermes en coordonnées d'Amagat

La pertinence du modèle du gaz parfait se fonde sur des observations expérimentales : les premières observations du XVIIIe siècle ont conduit Avogadro à formuler l'équation d'état  $PV=nRT$  en 1811, qui a ensuite été testée pendant tout le XIXe siècle. Aujourd'hui, l'écart au modèle du gaz parfait s'analyse dans le diagramme d'Amagat, introduit par Amagat au début du XXe siècle



#### Diagramme d'Amagat

Le diagramme d'Amagat est noté  $(PV,P)$  dans ce diagramme on trace en abscisse la pression  $P$  et en ordonnée le produit  $PV$  de la pression par le volume.

#### Isotherme d'Amagat

Vocabulaire : une évolution (ou transformation) d'un système pour laquelle la température interne du système reste constante est appelée évolution **isotherme**

On appelle isotherme d'Amagat d'un fluide une courbe représentant l'évolution de  $PV$  en fonction de  $P$  pour une température donnée et une quantité de matière donnée

Allure attendue pour un gaz parfait :  $PV = nRT$  si  $n = \text{cste}$  et  $T = \text{cste}$  alors on devrait avoir  $PV = \text{cste}$  indépendant de  $P$

Les isothermes sont donc des droites horizontales dans le diagramme d'Amagat pour un gaz parfait. L'ordonnée de chaque droite dépend de  $T$

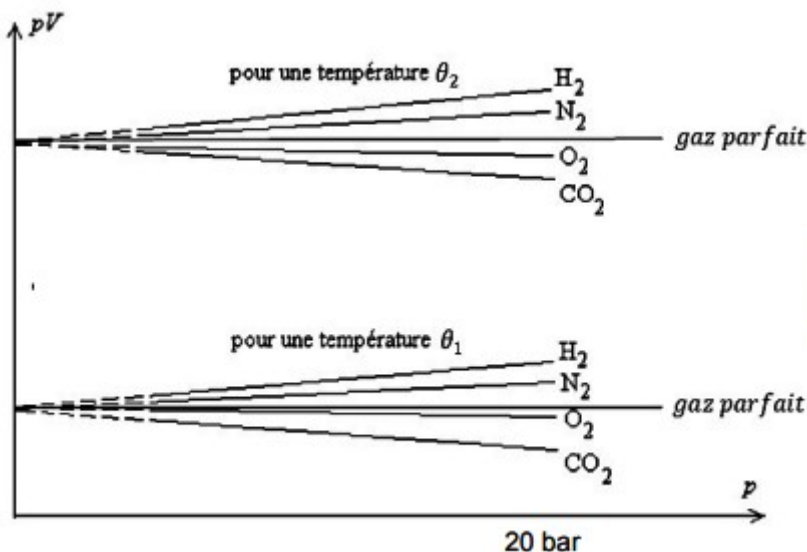
Expérimentalement : Les isothermes sont des droites horizontales quand  $P$  tend vers 0 et quand la température n'est pas trop faible

Interprétation : le modèle du GP n'est valable qu'à basse pression et haute température

#### Remarque

Cette propriété s'interprète facilement : un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles. Lorsque la pression diminue, les molécules sont tellement séparées qu'elles ne peuvent plus interagir.

Isothermes de différents gaz aux « basses » pressions ( $p < 20$  bar) pour deux températures différentes



### b) Réseau d'isothermes en coordonnées de Clapeyron

#### Diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron est le diagramme  $(P,v)$  : diagramme dans lequel on porte en ordonnée la pression  $P$  et en abscisse le volume massique  $v = V/m$

Pour un système fermé comme  $m = \text{cste}$  on trace parfois en fonction de  $V$  mais cela revient au même

### a) Isothermes d'un gaz parfait en coordonnées de Clapeyron

b. Isothermes (expérimentales) de SF<sub>6</sub> en coordonnées de Clapeyron

#### Allure attendue pour le gaz parfait :

Pour un gaz parfait, l'isotherme  $T_0$  dans le diagramme de Clapeyron a pour équation :

$$P = nRT_0 / V \text{ soit } P(V) = \text{cste} / V : \text{C'est une branche d'hyperbole. } \heartsuit$$

Expérimentalement : Seule l'isotherme  $T_0 = 55^\circ\text{C}$  ressemble à une branche d'hyperbole, donc le gaz SF<sub>6</sub> ne se comporte pas comme un gaz parfait.

Rmq : pour  $T < T_c$  on observe **des paliers** : ils correspondent à des **changements d'état**

## II .5) Capacité thermique à volume constant d'un gaz

### a) Définition

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système *fermé*  $\Sigma$  la grandeur

$C_V$  telle que la variation  $dU$  de l'énergie interne de  $\Sigma$  lorsque la température varie de  $dT$ , *le volume restant constant*, est :

$$dU = C_V dT \heartsuit \text{ (variation infinitésimale) } \quad \text{Autre définition} \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \heartsuit$$

$C_V$  se mesure en joules par kelvin :  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  à priori  $U$  dépend de  $T, P, V$  et  $C_V$  peut dépendre de  $T$

$$\text{Rmq Si la température passe de } T_i \text{ à } T_f \text{ (et le volume reste constant) } \quad \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT$$

### b) Propriétés

La capacité thermique à volume constant est une grandeur **extensive** et **additive**.

Pour un échantillon de corps pur, dont la « taille » est donnée (dans un énoncé) par la quantité de matière  $n$  elle se calcule par :

$$C_V = n C_{Vm}$$

ou  $C_{Vm}$  est la **capacité thermique molaire à volume constant** qui s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Si la « taille » est donnée (dans un énoncé) par la masse  $m$ , on la calcule par :

$$C_V = m c_v$$

ou  $c_v$  est la **capacité thermique massique à volume constant** qui s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

En notant  $M$  la masse molaire du corps pur, on a  $m = nM$ , donc :

$$C_{Vm} = M c_v$$

### c) Interprétation physique

La capacité thermique molaire à volume constant du système (notée  $C_{vm}$ ) correspond à **l'énergie qu'il faut fournir à une mole de ce système pour que la température augmente de 1 K** à volume constant

Odg : Gaz environ  $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  pour l'eau  $C_{vm}(\text{eau})$  environ  $80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

### d) Première loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la **première loi de Joule** :

Leur énergie interne molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire :  $U_m = U_m(T)$ .

$$\text{avec } U_m(T) = \frac{U(T)}{n} \quad \begin{array}{l} \text{Énergie interne} \\ \text{Quantité de matière du système} \end{array}$$

Csq: Pour un gaz parfait, **peu importe la transformation**, si la température passe de  $T_i$  à  $T_f$  :

$$\Delta U = C_V \Delta T = C_V (T_f - T_i)$$

Avec  $C_V = 3/2 nR$  pour un GP monoatomique  
 $C_V = 5/2 nR$  pour un GP diatomique ( $N_2, O_2$  etc..)

Demo pour un gaz parfait monoatomique

- Dans un gaz parfait les particules n'interagissent pas donc leur énergie potentielle d'interaction est nulle.
- Ainsi l'énergie interne est l'énergie cinétique micro des  $N$  particules qui le compose  $U = \langle E_{cN \text{ particules}} \rangle$
- On a vu que l'énergie cinétique moyenne par particule est alors :  $\langle E_c^* \rangle = 3/2 k_B T$  ou  $k_B$  est la constante de Boltzmann.
- L'énergie interne d'un échantillon de  $N$  particules d'un gaz parfait monoatomique est

$$U = N \langle E_c^* \rangle = 3/2 N k_B T$$

Or  $n = N / N_A$  avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro donc  $U = 3/2 n N_A k_B T$

Enfinement comme  $R = N_A k_B$  : on  $U = 3/2 n R T$  soit  $\Delta U = \underbrace{\frac{3}{2} n R}_{C_V} \Delta T$

Rmq  $U_m(T) = U(T)/n = 3/2 R T$  (ne dépend bien que de  $T$ ) et  $C_{vm} = 3/2 R$

### d) Extension pour des systèmes qui ne sont pas des gaz (phase condensée indilatable et indéformable)

Système de volume molaire indépendant de  $T$  et  $P$   
 Exemple : **liquides et solides**

**Énergie interne** : On a aussi  $U_m = U_m(T)$

*On considère souvent que  $C$  est indépendant de  $T$  pour les domaines de température étudiés donc*

$$\Delta U = C \Delta T = n C_m \Delta T = m c \Delta T$$

J/K                  J/K/mol                  J/K/mol

Odg

$$c_{\text{b eton}} = 880 \text{ J/K/kg} \text{ et } c_{\text{eau}} = 4,15 \text{ kJ/K/kg}$$

*Énergie à fournir à 1,5 kg d'eau pour élever sa température de 3 degrés:*

$$\Delta U = m c \Delta T = 1,5 \times 4150 \times 3 = 2,5 \times 10^4 \text{ J}$$

(c'est l'énergie qui faut fournir pour soulever 2,5 tonnes de 1 mètres)

On ne précise pas «  $C_v$  », «  $c_v$  » car le volume est a priori cste pour ces systèmes