

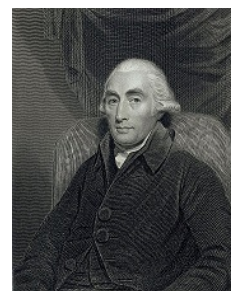
# Chapitre T0 : Description d'un système thermodynamique

## Introduction

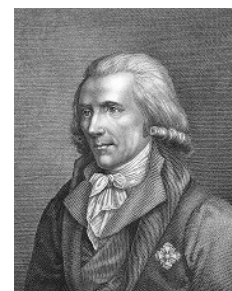
La thermodynamique est la discipline qui étudie le comportement thermique des corps et les changements d'état de la matière. La thermodynamique "classique" s'intéresse aux phénomènes thermiques (chaleur, température) liés à des propriétés macroscopiques des systèmes étudiés, ainsi qu'à la description des machines thermiques (initialement, à vapeur) à l'aide de plusieurs "principes". Par la suite, les propriétés microscopiques de la matière étant mieux connues, la discipline étend son étude à des considérations statistiques permettant une meilleure explication des principes : on parle alors de "thermodynamique statistique", non abordée en CPGE.

Durant l'Antiquité, les physiciens ne font pas la distinction entre chaleur et température. Au terme "chaleur", ils associent à la fois la sensation sur le corps et le phénomène physique. La notion de chaleur, ou plutôt de transfert thermique, n'est reconnue que tardivement comme discipline scientifique à part entière. Cela s'explique notamment par le manque d'instruments et de méthodes afin de la mesurer. Les premiers thermomètres connus sont conçus entre le XVI<sup>e</sup> et le XVII<sup>e</sup> siècle par GALILÉE, lui permettant d'étudier les phénomènes de dilatation thermique. Par la suite, DESCARTES est le premier à relier la notion de chaleur à celle de quantité de mouvement des constituants du corps. À l'inverse, Antoine LAVOISIER établit une "théorie du calorique" dans laquelle il note que la chaleur est un fluide élastique, le calorique, s'écoulant des corps chauds vers les corps froids. Le calorique est également perçu comme un gaz sans masse capable de pénétrer les solides et les liquides. Ainsi, selon LAVOISIER, un corps est plus chaud s'il s'est combiné au calorique, gaz sans masse.

Dans les années 1760, le physicien écossais Joseph BLACK découvre l'existence de la chaleur spécifique, l'élévation d'un degré de la température d'un corps nécessite une quantité de chaleur différente selon le corps et selon la température à laquelle l'opération s'effectue, ainsi que la chaleur latente, c'est-à-dire les échanges de chaleur liés à la fusion ou à l'évaporation d'une substance. La plus grande critique survenue à l'égard de la "théorie du calorique" est l'initiative de l'américain Benjamin THOMPSON qui, suite à de nombreuses expériences aux alentours de 1790, met à mal l'hypothèse de la chaleur substance et présente le premier principe de la thermodynamique en 1798.



BLACK



THOMPSON

La thermodynamique classique telle qu'elle est formulée actuellement trouve ses racines dans les *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, rédigées par le physicien français Sadi CARNOT en 1824 (portrait ci-contre). Carnot met en lumière les machines thermiques, il analyse scientifiquement l'efficacité des moteurs à vapeur et énonce ainsi une loi fondamentale de la thermodynamique : "La production de travail par une machine à feu est intimement liée au transport d'une certaine quantité de calorique du foyer au réfrigérant ; [...] la chaleur n'engendre de puissance motrice qu'à la condition de passer d'un corps chaud à un corps froid"



## Objectifs du chapitre

- Faire le lien qualitatif entre échelles microscopiques et macroscopiques.
- Définir un système thermodynamique et le décrire à l'aide de variables d'état et d'équations d'état.
- Utiliser l'énergie interne et la capacité thermique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée.

### Capacités exigibles

- Citer l'ordre de grandeur du nombre d'AVOGADRO.
- Définir un système thermodynamique et dire s'il est ouvert, fermé, isolé.
- Utiliser l'équation d'état des gaz parfait, l'interpréter à l'échelle microscopique.
- Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
- Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique.
- 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.
- Connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.
- Utiliser  $U_m = U_m(T)$  pour un gaz parfait ou une phase condensée incompressible indilatable.

Validé ?

# I Système thermodynamique et variables d'état

## I.1 Du microscopique au macroscopique

Pour connaître entièrement l'état **microscopique** d'un système composé de  $N$  particules, il faut connaître leurs positions  $\overrightarrow{OM}_i$  et leurs vitesses  $\vec{v}_i$ , soit 6 équations à chaque instant. Une telle description microscopique est parfaitement impossible à mettre en œuvre pour des systèmes macroscopiques pour lesquels  $N \simeq 10^{25}$  particules. Heureusement, la physique est bien faite et il n'est en général pas nécessaire de connaître le comportement de chaque particule pour obtenir un comportement d'ensemble d'un **état macroscopique** : les effets de moyenne dominent.

### Définition – États de la matière et phases

À l'échelle macroscopique, on observe principalement la matière dans trois **états** : solide, liquide ou gaz (vapeur). Ces états sont appelés des **phases** et sont caractérisées expérimentalement :

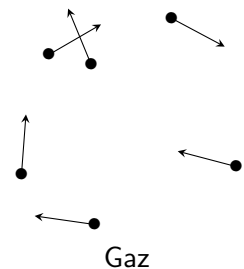
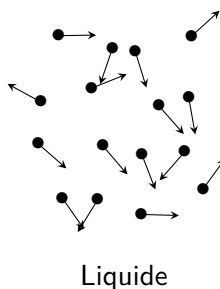
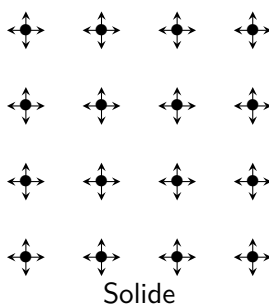
- un **solide** a une forme propre et un volume défini.
- un **liquide** n'a pas de forme propre mais il a un volume défini : il épouse la forme des récipients.
- un **gaz** n'a ni volume, ni forme propre : il occupe tout le volume qui lui est offert.

Les phases liquide et solide sont appelées **phases condensées**, dont la masse volumique est de l'ordre de  $10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ . Par comparaison, la masse volumique de l'air dans les conditions usuelles de pression et de température est de  $1,3 \text{ kg.m}^{-3}$ . Les phases liquide et gaz sont appelées **phases fluides**.

### Propriété – Comportements microscopiques et agitation thermique

- Les particules microscopiques sont en mouvement constant et désordonné, même lorsque la matière est au repos à l'échelle macroscopique. Il s'agit de l'**agitation thermique**. De nombreuses propriétés des fluides (notamment les gaz) découlent de cette agitation thermique.

- Les phases macroscopiques sont reliées à des comportements au niveau microscopique des particules (atomes, molécules ou ions) qui les constituent :
  - dans un **solide**, les particules vibrent légèrement en permanence autour de positions d'équilibre bien définies et régulièrement disposées dans l'espace, généralement sur un réseau, avec des longueurs caractéristiques de l'ordre de la taille des particules. Le solide présente un ordre à grande portée.
  - dans un **liquide**, les particules sont libres de se déplacer mais restent à distance particulaire entre elles : il existe un ordre à courte portée uniquement (quelques distances de coordinence)
  - dans un **gaz**, la distance moyenne entre particules est bien plus grande que leur taille. Il n'y a plus d'ordre particulaire.



### Exemple ou exercice d'application – Distance interatomique dans le fer solide

Sachant que la masse molaire du fer vaut  $M(\text{Fe}) = 55,6 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa masse volumique  $\mu = 7,8 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ , en déduire la distance typique entre deux atomes dans le fer solide. On pourra supposer un arrangement régulier de forme cubique du fer. Commenter sachant que le rayon d'un atome de fer est estimé à  $r = 140 \text{ pm}$ .

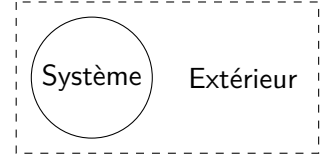
### Propriété – Libre parcours moyen

- Dans les fluides, les particules en mouvement subissent en permanence des collisions entre elles. On appelle **libre parcours moyen** la distance moyenne  $\ell$  parcourue par une particule entre deux chocs.
- Pour un liquide,  $\ell \simeq 10^{-10} \text{ m}$  et, pour un gaz  $\ell \simeq 10^{-7} \text{ m}$ .

## 1.2 Système thermodynamique

### Définition – Système thermodynamique

- Un **système thermodynamique** est un ensemble d'un grand nombre de particules contenues dans une région donnée de l'espace, définie par une surface close (entourant un volume donné) appelée **frontière** (réelle ou fictive, de forme fixe ou non).
- Tout ce qui n'est pas à l'intérieur du système est appelée l'**extérieur** ou l'**environnement**.
- Un système est dit **fermé** si il n'échange pas de matière avec l'extérieur. Il est dit **ouvert** dans le cas contraire.
- Un système est **isolé** si, en plus d'être fermé, il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.



*Exemples* : fermé, ouvert, isolé ? un être humain, de l'eau liquide et des glaçons dans une bouteille plastique, du thé dans une bouteille thermos, un petit volume de  $1 \text{ mm}^3$  dans la bouteille.

*Remarques* : • Un système peut être constitué d'un ensemble de sous système disjoints.

• En pratique, un système fermé est délimité par une paroi réelle imposant physiquement une limite spatiale au système. Cette paroi peut néanmoins être mobile, par exemple dans un piston.

## 1.3 Variables d'état

De manière générale, seul un nombre très restreint de grandeurs, appelées variables d'état, permettent de décrire l'**état macroscopique** d'un système.

### Définition – Variable d'état

- Une **variable d'état** est une grandeur macroscopique qui est caractéristique de l'état d'un système.
- Les plus utiles en thermodynamique sont la **température**  $T$  (en K), la **pression**  $P$  (en Pa), la **quantité de matière**  $n$  (en K) ou le nombre de particules  $N = nN_A$  et le **volume**  $V$  du système (en  $\text{m}^3$ ).

Conditions standard de température et de pression (**CSTP**)  $P^0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$  et  $T^0 = 298,15 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ .

Conditions normales de température et de pression (**CNTP**)  $P_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$  et  $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ .

*Remarque* : un système fermé est donc caractérisé par  $n = \text{cste}$ .

### Définition – Grandeur extensive et intensive

- Une grandeur physique  $X$  est **extensive** si, pour deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  disjoints, la valeur de  $X$  pour la réunion des deux systèmes est la somme des valeurs de  $X$  pour chaque système :  $X(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = X(\Sigma_1) + X(\Sigma_2)$ .  
En pratique, si on multiplie le système par un coefficient  $\lambda$ , la valeur de  $X$  est multipliée par  $\lambda$  :  $X(\lambda\Sigma) = \lambda X(\Sigma)$ . *Ex* : quantité de matière  $n$ , volume  $V$ , masse  $m$ , charge électrique  $q$ .
- Une grandeur  $Y$  est dite **intensive** si elle garde la même valeur lorsque la taille du système est multiplié :  $Y(\lambda\Sigma) = Y(\Sigma)$ . *Ex* : la pression  $P$ , la température  $T$ .

*Complément* : Toute grandeur définie comme un quotient de grandeurs extensives est une grandeur intensive.

*Ex* : la masse volumique  $\mu = m/V$ , la densité de particule  $n^* = N/V$ , la concentration  $c = n/V$ .

### Définition – Grandeurs massiques et molaires

- Pour un **corps pur**, une grandeur extensive  $X$  est proportionnelle à la quantité de matière  $n$  et on notera

$X_m = \frac{X}{n}$  la **grandeur molaire** associée et  $x = \frac{X}{m}$  la **grandeur massique** associée. Elles sont intensives.

*Remarque* : on utilise plus souvent la masse volumique et la concentration que les volume massique et molaire.

### Propriété – Phase et grandeurs intensives

- Un système thermodynamique est dit **homogène** si les valeurs des grandeurs intensives pertinentes (notamment la masse volumique) sont uniformes dans tout le système. On dit alors que le système constitue une **phase thermodynamique**.
- Un système est dit **hétérogène** dans le cas contraire (au moins une grandeur intensive non constante).

**Définition – Fonction d'état**

- On peut ensuite définir des **fonctions d'état** dont la valeur ne dépend que des paramètres d'état lors d'un équilibre thermodynamique. Ex : énergie interne  $U$ , entropie  $S$ , enthalpie  $H$ .
- Ces fonctions s'expriment en général de façon simple à partir d'un nombre restreint de paramètres d'états.

## II Équilibre thermodynamique et équations d'état

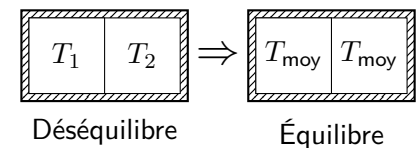
### II.1 Équilibres

**Définition – Équilibre thermodynamique**

- Un système homogène est à l'**équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont définies et constantes au cours du temps et si il n'y a aucun échange d'énergie avec l'extérieur.

Complément : Un système hétérogène composé de sous-systèmes homogènes est en équilibre thermodynamique lorsque ses différentes phases sont en équilibre thermodynamique.

*Exemple* : On considère un système constitué de deux sous systèmes  $\Sigma_1$  à  $T_1$  et  $\Sigma_2$  à  $T_2$ , chacun à l'équilibre et initialement séparés par une paroi isolante. Si l'on enlève la paroi et qu'on les met en contact, le système global  $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$  est hors d'équilibre. Cette mise en contact va s'accompagner de transferts thermiques entre les deux sous systèmes et les deux températures vont tendre vers une température commune.



Remarque : Pour un système quelconque, il n'est *a priori* pas certain que les variables d'état soient uniforme (aient la même valeur en tout point) voire même qu'elles soient définies (par exemple la pression ou la température).

**Propriété – Types d'équilibres**

En pratique, l'équilibre thermodynamique peut correspondre à plusieurs composantes :

- l'**équilibre chimique** lorsque toute réaction chimique est arrivée à son terme ou à l'équilibre,
- l'**équilibre de diffusion** des particules entre deux phases d'un corps pur diphasé. Au bout d'un temps  $\tau_d$ , la **masse volumique  $\mu$  est uniforme** dans chaque phases du système.
- l'**équilibre mécanique** lorsque les différentes parties mobiles de la frontière du systèmes sont immobiles macroscopiquement. Au bout d'un certain temps  $\tau_\mu$ , la **pression est uniforme** dans le système.
- l'**équilibre thermique** lorsqu'aucun flux (échange) d'énergie thermique ne traverse la frontière du système. Au bout d'un certain temps  $\tau_{th}$ , la **température est uniforme** dans le système.

On retiendra la relation d'ordre entre les durées caractéristiques des différents équilibres  $\tau_\chi, \tau_d < \tau_\mu < \tau_{th}$

**Principe ou loi physique – Évolution spontanée vers un état d'équilibre**

Expérimentalement, on observe que tout système hors d'équilibre et soumis à des conditions extérieures constantes évolue spontanément vers un **état d'équilibre thermodynamique** qu'il ne peut ensuite quitter spontanément. Ce résultat est parfois nommée **principe zéro de la thermodynamique**.

Remarque : Dans le cas d'un système isolé, les contraintes extérieures sont nulles, donc constantes : le système évoluera naturellement vers un état d'équilibre.

Complément : **État d'équilibre thermodynamique local**

- On peut imaginer qu'un système échange en permanence de l'énergie ou de la matière avec l'extérieur mais que ces échanges (ces flux) soient constants. L'état du système est alors **stationnaire** et hors d'équilibre thermodynamique.

- Il est courant, dans ce cas, que la valeur d'un paramètre d'état intensif  $Y$  (par exemple la température) ne soit pas uniforme (sa valeur dépend du point  $M$  du système où on la mesure). On peut alors diviser le système en sous systèmes mésoscopiques pour lesquels la valeur de  $Y$  est bien déterminée et ainsi définir la grandeur  $Y(M)$ , valeur locale de  $Y$  au voisinage de  $M$ .

- Un système globalement hors d'équilibre peut alors être décrit comme une réunion de sous-systèmes mésoscopiques à l'équilibre : on parle d'**équilibre thermodynamique local**.

*Exemples* : fil d'une ampoule à incandescence (rayonnement thermique vers l'extérieur et effet JOULE) dont on peut définir la température. Eau dans une casserole chauffée dont la température n'est pas constante.

## II.2 Équations d'état d'un système à l'équilibre

### Propriété – Équation d'état

- Lorsqu'un système est à l'équilibre thermodynamique, les différentes variables d'état sont reliées par une relation mathématique appelée **équation d'état**.
- Pour un **gaz parfait** (molécules quasi-ponctuelles n'interagissant pas entre elles), on a la fameuse équation d'état du gaz parfait  $PV = nRT \Leftrightarrow PV = Nk_B T$  où  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  est la constante des GP.
- Pour une **phase condensée incompressible** (volume indép. de la pression extérieure) et **indilatable** (volume indép. de la température) **PCII**, qui est le modèle le plus simple de fluide ou de solide, on considère que le volume molaire est constant  $V_m = V/n = \text{cste.}$

Complément : Pour un corps pur PCII, cette condition est équivalente à  $\mu = m/V = \text{cste.}$

**Odg** : Volume molaire de l'eau :  $V_{m,\text{eau}} = M(\text{eau})/\mu_{\text{eau}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Volume molaire d'un gaz dans les conditions CSTP :  $V/n = RT_0/P_0 = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

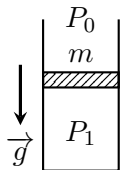
Remarques :

- Ces équations d'état diminuent encore le nombre de variables nécessaires à la description complète d'un système thermodynamique.
- On remarque qu'une variable d'état, par exemple  $P$ , peut également être vue comme une fonction d'état  $P(n, T, V) = nRT/V$ . La distinction entre fonction d'état et variable d'état est floue et certaines expressions utilisent comme variables d'état ce que l'on considère généralement comme des fonctions d'état. Par exemple, les variables naturelles de l'énergie interne sont l'entropie  $S$  et le volume  $V$ .

### Exemple ou exercice d'application – Pression dans un récipient

Un récipient de forme cylindrique de section  $S$  contenant un gaz est délimité par un piston mobile sans frottements de masse  $m$ . L'extérieur du récipient est de l'air à la pression  $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

1. À l'aide du PFD, déterminer la pression  $P_1$  à l'équilibre dans le récipient. Que se passe-t-il pour un piston de masse nulle (ou si le cylindre est horizontal) ?
2. Sachant que le diamètre de la section vaut  $D = 20 \text{ cm}$ , quelle devrait être la masse du piston pour que la pression dans le gaz vaille  $P_1 = 2P_0$  ? Commenter.



### Exemple ou exercice d'application – Distance entre molécules dans un gaz

Déterminer la densité particulaire  $n^* = N/V$  de l'air à température et pression ambiante. En déduire la distance typique  $a$  séparant deux molécules dans un gaz en supposant qu'elles occupent un volume propre  $a^3$ .

### III Énergie interne

#### III.1 Définition

On considère un ensemble de  $N$  particules  $M_i$  de masses  $m_i$ , dont le centre d'inertie  $G$  est en mouvement macroscopique dans un référentiel galiléen  $\mathcal{R}$  sous l'effet d'une énergie potentielle extérieure. Chaque molécule  $i$  est soumise à une énergie potentielle extérieure  $e_{p,\text{ext}}(i)$  et une énergie potentielle d'interaction avec les autres molécules  $e_{p,\text{int}}(i) = \sum_{j \neq i} e_{p,ij}$ .

- On note  $\mathcal{R}_G$  le référentiel barycentrique, parallèle à  $\mathcal{R}$  mais dont l'origine  $G$  est en mouvement à la vitesse  $\vec{v}_G$  de  $G$  dans  $\mathcal{R}$ . Il n'est donc pas galiléen. En notant  $\vec{v}_i$  la vitesse de la particule  $i$  dans  $\mathcal{R}$  et  $\vec{v}_i^*$  celle de  $i$  dans  $\mathcal{R}_G$ , les vitesses vérifient la relation  $\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{v}_i^*$ . Dans le référentiel barycentrique, la somme des vitesses est nulle :  $\sum_i \vec{v}_i^* = \vec{0}$ .

- L'énergie cinétique du système vaut  $E_c = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \underbrace{\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^{*2}}_{\text{def } E_{c,\text{micro}}} + \underbrace{\sum_i \frac{1}{2} m_i v_G^2}_{\text{def } E_{c,\text{macro}}} + \underbrace{\sum_i m_i \vec{v}_i^* \cdot \vec{v}_G}_{=0}$  où l'on a posé  $E_{c,\text{micro}} = \sum_i e_{c,i}$  et  $E_{c,\text{macro}} = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} v_G^2$ .

- Par ailleurs, en sommant toutes les contributions d'énergie potentielle,  $E_p = \sum_i (e_{p,\text{ext}}(i) + e_{p,\text{int}}(i))$  que l'on ré-écrit  $E_p = E_{p,\text{ext}} + E_{p,\text{int}}$ . L'énergie mécanique totale vaut  $E_m = \underbrace{E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{int}}}_{\text{def } U} + E_{c,\text{macro}} + E_{p,\text{ext}}$  où l'on

introduit l'**énergie interne**  $U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{int}}$ , correspondant à l'énergie mécanique microscopique du système, indépendante du mouvement macroscopique et des interactions avec l'extérieur.

#### Définition – Énergie d'un système thermodynamique

L'énergie  $E = E_{c,\text{macro}} + E_{p,\text{ext}} + U$  d'un système thermodynamique fermé se décompose en :

- son **énergie macroscopique**, correspondant à l'énergie cinétique macroscopique  $E_{c,\text{macro}} = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} v(G)^2$  (mouvement du centre d'inertie) et à l'énergie potentielle extérieure macroscopique  $E_{p,\text{ext}}(G)$  (ex : énergie potentielle de pesanteur) et
- son énergie microscopique, appelée **énergie interne**  $U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{int}}$ , qui correspond à l'énergie cinétique d'agitation thermique et l'énergie potentielle intérieure d'interaction entre les particules microscopiques (dipolaires électriques, électrostatiques, gravitationnelles).

#### Définition – Énergie interne d'un système thermodynamique

- L'**énergie interne**  $U(T, V, n)$  est une **fonction d'état** définie pour un état d'équilibre et qui s'exprime en fonction des variables d'état. Elle ne dépend que de l'état du système thermodynamique, pas du chemin qu'il a suivi pour y arriver. Elle s'exprime en joules.
- L'énergie interne est une grandeur **extensive**. Pour un CP, elle est proportionnelle à la quantité de matière dans le système. On définit l'énergie interne molaire  $U_m = U/n$  (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et l'énergie interne massique  $u = U/m$  (en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) de sorte que  $U(T, V, n) = nU_m(T, V)$  et  $U(T, V, n) = mu(T, V)$ .

Remarque : Comme toute grandeur extensive, elle est additive :  $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$ .



### III.2 Énergie interne et température : capacité thermique à volume constant

#### Définition – Capacité thermique à volume constant

- On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé la grandeur  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ . Elle s'exprime en  $J.K^{-1}$ .

Le volume restant constant, la variation infinitésimale  $dU$  de l'énergie interne du système lors d'une variation infinitésimale  $dT$  de sa température, vaut  $dU = C_V dT$ .

La capacité thermique à volume constant dépend à priori de  $T$  et on peut calculer la variation globale d'énergie interne lors d'une transformation isochore de  $T_i$  à  $T_f$  par la relation  $\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT$ .

- Comme  $U$ ,  $C_V$  une grandeur **extensive**. Pour un corps pur, elle est proportionnelle à la quantité de matière  $n$ . On définit la **capacité thermique à volume constant molaire**  $C_{Vm} = \frac{C_V}{n} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$  et la **capacité thermique à volume constant massique**  $c_V = \frac{C_V}{m} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$ . On a  $M c_V = C_{Vm}$ .

Remarques : • La capacité thermique molaire (ou massique) est le reflet de la structure microscopique du système, elle ne dépend que de la forme et de l'organisation des particules mises en jeu, indépendamment de leur nombre ou de l'agitation thermique.

- $c_V$  correspond à l'énergie gagnée par 1 kg du système quand sa température augmente d'un degré ou, réciproquement, de l'énergie qu'il faut fournir à 1 kg du système pour augmenter sa température d'un degré.

#### Propriété – Première loi de JOULE pour un GP

- Pour un **GP**, l'énergie interne molaire ne dépend que de la température et pas du volume :  $U_m = U_m(T)$ . C'est la **première loi de Joule**. Sa capacité thermique molaire est alors une dérivée totale  $C_{Vm} = \frac{dU_m}{dT}$  et la notion de volume constant n'est plus importante.
- On observe que, sur de larges plages de températures, la capacité thermique molaire d'un gaz est une constante ( $C_{Vm} \simeq \text{cste}$ ) et on obtient la relation  $\Delta U = n C_{Vm} \Delta T \Leftrightarrow \Delta U = m c_V \Delta T$ .

Cplt : Pour un GP, la capacité thermique molaire dépend de la structure des molécules constitutives.

- Pour un gaz parfait **monoatomique**,  $C_{Vm} = \frac{3}{2}R = 12,5 J.K^{-1}.mol^{-1}$  et elle est indépendante de la masse molaire du gaz. Par contre,  $c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$  dépend de la masse molaire. Ex : gaz rares.
- Pour un GP **diatomique**,  $C_{Vm} = \frac{5}{2}R = 20,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$  et  $c_V = \frac{5}{2} \frac{R}{M}$ . Ex :  $c_V(\text{air}) = 714 J.K^{-1}.kg^{-1}$ .

#### Propriété – Phase condensée incompressible et indilatable PCII

- Pour une **PCII**, le volume molaire est constant  $\Leftrightarrow V$  et  $n$  sont proportionnels. On admettra que la pression n'a pas d'influence sur son énergie interne. Il en résulte que l'énergie interne molaire d'une PCII ne dépend que de la température :  $U_m = U_m(T)$  (comme pour le GP). La capacité thermique molaire à volume constant vaut  $C_{Vm} = \frac{dU_m}{dT} \simeq \text{cste}$  et on obtient  $\Delta U = n C_{Vm} \Delta T \Leftrightarrow \Delta U = m c_V \Delta T$ .

Cplt : Pour une PCII, on utilise plutôt la capacité thermique massique  $c_V$  car on mesure assez simplement la masse.

- Exemple important :  $c_V(\text{eau}) = 4,18.10^3 J.K^{-1}.kg^{-1}$  qui est très élevée. La calorie est l'énergie qu'il faut fournir à un gramme d'eau pour augmenter sa température d'un degré : il s'agit de  $c_V$  par gramme !
- La capacité thermique molaire de nombreux corps purs à l'état solide (notamment les métaux) aux températures usuelles vérifie la loi empirique de DULONG et PETIT :  $C_{Vm} \simeq 3R \simeq 25 J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

#### Exemple ou exercice d'application – Énergie d'un gaz

On considère de l'air à température  $T_1 = 300K$ , contenu dans un volume  $V = 1 m^3$  constant, initialement à pression standard  $P_1 = 1 \text{ bar}$ .

- Déterminer la quantité de matière  $n$  d'air puis en déduire la capacité thermique  $C_V$  du système ainsi que la variation d'énergie correspondant à un échauffement de  $T_1$  à  $T_2 = 400 K$ . Le volume restant constant, déterminer la variation de pression correspondante.

2. Comparer cette quantité à l'énergie cinétique d'une même masse d'air se déplaçant à  $v = 100$  km/h puis à la variation d'énergie potentielle associée à une variation d'altitude de  $h = 100$  m. On donne  $M(\text{air}) = 29$  g.mol<sup>-1</sup>.
3. Comparer à la variation d'énergie d'une masse identique d'eau pour une même élévation de température.

On peut calculer simplement la masse  $m_{\text{at}}$  de l'atmosphère en considérant que la force de pression totale s'exerçant sur la surface de la Terre correspond au poids de l'atmosphère :  $P_0 \times 4\pi R_T^2 = m_{\text{at}}g$ .

4. Déterminer la variation d'énergie interne correspondant à une variation  $\Delta T = 2$  K de la température de l'atmosphère.

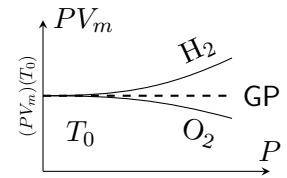


## IV Bonus : modèle microscopique des gaz parfaits

• Historiquement aux alentours de 1670, BOYLE et MARIOTTE remarquèrent que le produit  $PV$  d'une quantité fixée  $n$  de gaz reste constant (à 1% près) à température fixée lorsque la pression est suffisamment faible ( $P \leq 1$  bar) :  $PV = f(T)$ . Dans le diagramme d'AMAGAT  $PV_m$  en fonction de  $P$ , l'évolution du gaz est une droite horizontale.

• Des mesures plus précises et balayant un intervalle plus large de pression permirent de constater un écart à la loi limite précédente : à température constante, le produit  $PV$  en fonction de  $V$  s'écarte de l'asymptote horizontale lorsque  $P$  devient assez grand.

— pour certains gaz, dont  $\text{He}$  et  $\text{H}_2$ , la courbe  $PV$  s'écarte au-dessus de l'asymptote du GP : à pression donnée, le volume molaire d'un tel gaz est plus important que celui d'un GP : un tel gaz est **moins compressible** qu'un GP.



— pour la plupart des autres gaz, notamment  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ , la courbe  $PV$  s'écarte en-dessous de l'asymptote horizontale : un tel gaz est **plus compressible** qu'un gaz parfait.

### Propriété – Limite basse-pression d'un gaz réel

À basse pression ( $P \leq 1$  bar), tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits  $\Leftrightarrow \text{GP} = \lim_{P \rightarrow 0} \text{GR}$ .

### Définition – Modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait repose sur trois hypothèses :

- Les particules sont assimilées à des sphères dures de rayon négligeable devant la distance moyenne qui les sépare. On les considère donc comme des points matériels. C'est l'**hypothèse structurale**.
- Les interactions à distance entre particules sont négligées (les interactions dipolaires électriques évoluent en  $1/r^6$ ). Les seules interactions qui subsistent sont les chocs, sur les parois du récipient qui contient le gaz (ou entre molécules ponctuelles...). C'est l'**hypothèse d'interaction**.
- le gaz est étudié dans un état d'équilibre thermodynamique ( $T, P, V$ ) et les vitesses de deux particules de gaz différentes sont non corrélées et indépendantes de leur position. C'est l'**hypothèse du chaos moléculaire**.

### Définition – Température cinétique

La température cinétique  $T$  est une grandeur qui mesure l'énergie cinétique du mouvement d'agitation thermique des particules microscopiques. Pour un gaz parfait, l'énergie cinétique moyenne de **translation** d'une molécule vaut  $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$  où  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  est la constante de BOLTZMANN et  $T$  en kelvin.

Remarque : l'énergie cinétique d'un gaz diatomique peut contenir des termes de rotation et de vibration interne. On peut montrer que pour tout degré de liberté correspondant à une énergie de type quadratique ( $E_x : \frac{1}{2}mv_x^2, \frac{1}{2}kx^2, \frac{1}{2}J\omega^2$ ) correspond une énergie thermique microscopique  $e = \frac{1}{2}k_B T$ .

### Propriété – Énergie interne d'un gaz parfait

• Pour un GP monoatomique, l'énergie potentielle d'interaction entre molécules est nulle  $E_{p,int} = 0$  donc  $U = E_{c,micro}$ . Le nombre de molécule étant extrêmement grand, l'énergie cinétique microscopique est égale à sa valeur moyenne

$$U = N \langle e_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \text{ et } C_{V,m} = \frac{3}{2} R.$$

• Pour un gaz parfait **diatomique**, la structure interne intervient dans l'énergie interne :

- pour  $T < T_{rot}$ ,  $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$ , comme pour le GP. Seuls les trois DDL de déplacement sont actifs.
- entre  $T_{rot} < T < T_{vib}$ ,  $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$  : deux degrés de liberté de rotation s'activent.
- au-delà de  $T_{vib} < T$ ,  $C_{V,m} = \frac{7}{2} R$  : un degré de vibration interne s'active, avec  $\frac{1}{2} R$  de mouvement interne et  $\frac{1}{2} R$  d'énergie potentielle élastique interne.

$T$ en K	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$	$\text{O}_2$
$T_{rot}$	85,4	2,9	2,8	2,1
$T_{vib}$	6200	3370	3100	2260