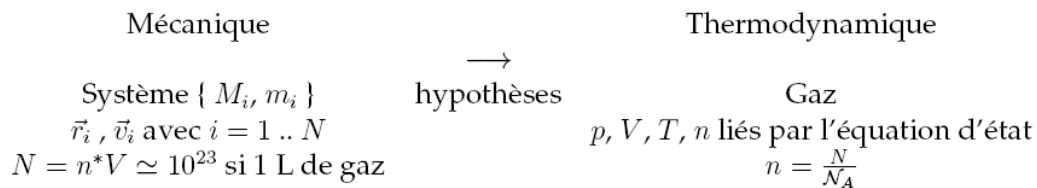


Introduction : cette partie fait le lien entre la mécanique et la thermodynamique.

En effet, nous allons définir des grandeurs thermodynamiques en partant de l'étude d'un système de N points matériels constituant un gaz et en faisant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.



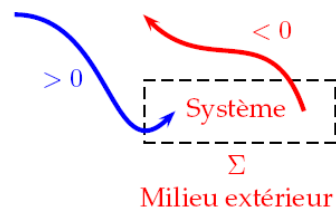
Restera ensuite à généraliser les résultats obtenus aux phases condensées.

I Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique : GPM

1. Système thermodynamique

Définition : un système thermodynamique est un corps ou un ensemble de corps que l'on étudie, délimité par une surface Σ réelle ou virtuelle.

Le reste de l'univers c'est à dire tout ce qui n'est pas dans le système est le **milieu extérieur**.



Convention thermodynamique : par convention, tout ce qui rentre dans le système est compté **positivement**, tout ce qui en sort est compté **négativement**.

= convention du compte en banque, si ça rentre, je suis content donc +, sinon je suis pas content donc -

- Si Σ permet les transferts thermiques, elle est **diatherme = diathermane**.
- Sinon, elle est **calorifugée = athermane (= adiabatique)**.

2. Paramètres d'état

L'état macroscopique d'un système à l'équilibre est généralement indépendant du détail microscopique de l'agitation de chacune des particules, mais dépend plutôt de propriétés « moyennes ». On peut le définir par la donnée d'un nombre limité de paramètres macroscopiques (ou variables) appelés **paramètres ou variables d'état**.

Exemples : p (pression), V (volume), T (température), n (quantité de matière), l (longueur) ...

2.a. Paramètres d'états extensifs - Paramètres d'états intensifs

Définition : Les paramètres proportionnels à la quantité de matière du système et relatifs au système entier sont dits **extensifs**.

Ce sont des grandeurs additives : lors de la réunion de deux systèmes S_1 et S_2 , si $S = S_1 \cup S_2$ alors $\text{Param}(S) = \text{Param}(S_1) + \text{Param}(S_2)$.
Exemples : **volume, masse, charge** ...

Définition : Les paramètres **intensifs** sont indépendants de la quantité de matière du système et définis en un point du système (localement).

Ce ne sont pas des grandeurs additives : lors d'une réunion de deux systèmes S_1 et S_2 , si $S = S_1 \cup S_2$ alors $\text{Param}(S) \neq \text{Param}(S_1) + \text{Param}(S_2)$. Exemples : Température, pression ...

Remarques :

- * Le rapport de deux variables extensives est une variable **intensive**.
Exemple : $\rho = \frac{m}{V}$ **masse volumique du système**.
De même, le produit d'une variable intensive par une variable extensive est **extensive** et le produit de deux grandeurs intensives est **intensive**.
- * Un paramètre d'état intensif d'un système n'est défini que si **le système est à l'équilibre thermodynamique**.

C'est en particulier ce point qui explique la nécessité d'une échelle **mésoscopique** qui est suffisamment grande pour que les paramètres d'états soient définis et suffisamment petite pour qu'ils soient **homogènes**.

- * Il existe des paramètres qui ne sont ni intensifs, ni extensifs. Par exemple V^2 ; **énergie d'interaction gravitationnelle (longue portée), pour nous, l'énergie sera extensive (interaction courte portée)**
- * Pour chaque grandeur extensive U , on peut définir les grandeurs intensives
 - **molaire** , noté avec un indice m $U_m = U/n$ avec n la quantité de matière du système ;
 - ou **massique** , noté avec une lettre minuscule $u = U/m$ avec m la masse du système.

Ces grandeurs peuvent être **tabulées** en fonction des paramètres d'états (mesurées et inscrites dans des tables) pour en déduire ensuite la valeur de U pour un système de taille quelconque.

Exemple : le volume molaire d'un gaz parfait dans les C.N.T.P. (condition normales de température et de pression : 1 bar et 0°C) est de 22,4 L/mol. En déduire le volume occupé par 3 mol de gaz à 1 bar et 0°C ? $V = V_m \times n = 67,2 \text{ L}$

2.b. Quelques ordres de grandeur à connaître

- * Masse molaire de l'air : $29 \text{ g/mol} = 0,029 \text{ kg/mol}$
- * Volume molaire d'un gaz parfait dans des conditions usuelles de température (20°C) et de pression : $24 \text{ L/mol} = 0,024 \text{ m}^3/\text{mol}$
- * Masse volumique de l'air dans les conditions usuelles : $1,2 \text{ kg/m}^3$
- * Masse volumique de l'eau : $1 \text{ kg/L} = 1000 \text{ kg/m}^3 \simeq 1000 \rho_{\text{air}}$

3. Différentes échelles de modélisation

- On peut considérer chaque particule et on modélise le système à l'aide des interactions entre particules : **échelle microscopique**
- On peut considérer le système de façon moyenne en considérant un petit nombre de paramètres (température, pression, masse totale ...) : **échelle macroscopique**
- Enfin, on définit une échelle intermédiaire, suffisamment grande pour contenir un grand nombre de particules et pour pouvoir définir des grandeurs moyennes, mais suffisamment petite pour que ces grandeurs soient homogènes : **échelle mésoscopique** .

Exemple : dans une pièce (échelle macroscopique), la température n'est pas forcément homogène partout, mais si l'on définit un système cubique de 1 mm de côté (échelle mésoscopique), la température et la pression seront homogène à l'intérieur de ce cube, qui contient malgré tout plus de 10^{16} particules.

4. Premières hypothèses, pour simplifier les calculs.

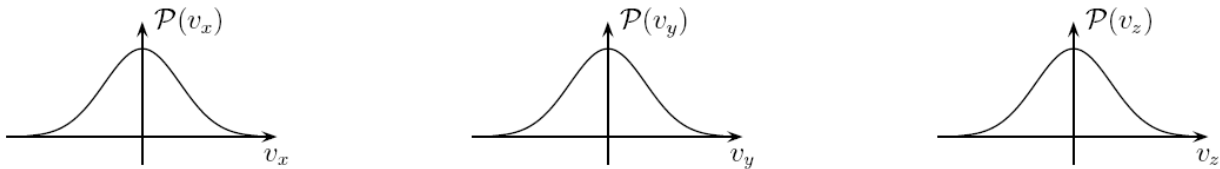
- On suppose que le gaz ne possède pas de mouvement d'ensemble dans le référentiel d'étude \mathcal{R} : repos macroscopique et si G est le centre d'inertie du système,

$$\vec{v}_G = \vec{0}$$

- Le système est à l'équilibre thermodynamique macroscopique.

Si on considère, à l'échelle mésoscopique, une particule fluide du système centrée en M et de volume dV , toutes les particules qu'elle contient n'ont pas la même vitesse mais si on appelle distribution des vitesses l'ensemble $\{\vec{v}_i\}$ de toutes les particules de dV (répartition des vitesses) :

- la distribution des vitesses $\{\vec{v}_1, \vec{v}_2 \dots \vec{v}_N\}$ est stationnaire (permanente) et homogène (uniforme) : indépendante **du temps t et de l'endroit considéré M** ,
- le chaos moléculaire suppose qu'il n'existe pas de direction privilégiée de l'espace et toutes sont équiprobables pour les vitesses. La distribution des vitesses est donc **isotrope**.



Définition : un système thermodynamique, livré à lui-même dans des conditions extérieures ne variant pas, est dit en équilibre thermodynamique lorsque **toutes ses propriétés macroscopiques ne varient plus**.

Pour cela il faut :

- que la résultante des forces appliquées sur le système soit nulle : **équilibre mécanique**,
- que la température soit constante en tout point du système : **équilibre thermique**,
- que sa composition chimique ne varie pas : **équilibre chimique**.

Remarque : Il faut distinguer système à l'équilibre et **système en régime stationnaire**. Par exemple un fil parcouru par un courant électrique imposé par un générateur continu est en **régime stationnaire**, mais n'est pas à l'équilibre : **si le fil est isolé du générateur, alors le courant s'arrête**.

5. Valeurs moyennes

Par isotropie de la distribution des vitesses, il y a autant de particules ayant une vitesse \vec{v} que la vitesse $-\vec{v}$ et en moyenne

$$\langle \vec{v}_i \rangle_{\text{spatial}} = \langle \vec{v}_i \rangle_{\text{temporel}} = \vec{0} \quad \text{et} \quad \langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

Par contre, la moyenne de la norme des vitesses $\langle \|\vec{v}\| \rangle = \langle v \rangle = \langle \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \rangle \neq 0$ et croît avec la température T .

Définition : on définit enfin

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} \quad \text{la vitesse quadratique moyenne}$$

$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \neq \langle v \rangle$ est la grandeur la plus importante car directement lié à **l'énergie cinétique moyenne des particules**.

Définition : on définit enfin

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} \quad \text{la vitesse quadratique moyenne}$$

$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \neq \langle v \rangle$ est la grandeur la plus importante car directement lié à **l'énergie cinétique moyenne des particules**.

6. Libre parcours moyen

Définition : On appelle **libre parcours moyen** la distance moyenne parcourue par les particules du système entre deux chocs.

Remarques :

- Le libre parcours moyen dépend en particulier de **la température, la pression et la taille des particules**
- Quelques ordres de grandeurs doivent être connus :
 - à température et pression ambiante pour un gaz : $l \simeq 70 \text{ nm}$
 - à température ambiante et 1 Pa pour un gaz : $l \simeq 10 \text{ mm}$
 - pour un liquide : **le libre parcours moyen est de l'ordre de la taille des particules : 10^{-10} m**

7. Hypothèses supplémentaires : modèle du GPM

Dans le cadre du modèle du Gaz Parfait Monoatomique, on ajoute les hypothèses suivantes :

- les particules sont **ponctuelles** (gaz monoatomique He, Ar ...).
- il n'existe **pas d'interaction à distance** entre les particules

8. Pression cinétique

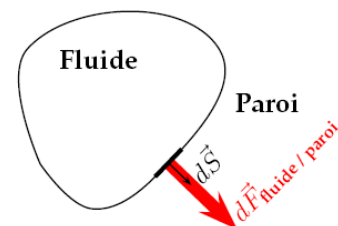
Plongé dans un fluide, le capteur d'un manomètre subit de l'ordre de 10^{10} chocs par seconde et il mesure l'effet moyen des chocs des particules par unité de surface : la pression. **ANIMATION**

Définition :

La pression p est définie telle que sur la surface élémentaire $d\vec{S}$ d'une paroi, la force élémentaire exercé par le fluide sur la paroi s'exprime :

$$d\vec{F}_{\text{fluide}/\text{paroi}} = p d\vec{S}$$

avec $d\vec{S}$ **un vecteur de norme dS , l'aire de la surface élémentaire considérée, normal à la surface et orientée du fluide vers la paroi.**

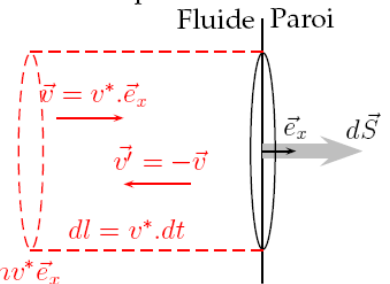


Modèle simplifié avec choc frontal : si on imagine un gaz hypothétique dans lequel toutes les particules ont la même vitesse en norme v^* et ne se déplacent que selon les trois directions de l'espace (Ox, Oy, Oz) .

Par isotropie de la distribution des vitesses, les trois directions sont équiprobables et il en est de même des six sens $(\pm Ox, \pm Oy, \pm Oz)$, il y a donc **1/6 ième** des particules qui se dirigent par exemple selon $+\vec{e}_x$ soit $n^*/6$ particules par unité de volume si n^* est la densité particulaire.

Chacune de ces molécules arrive sur la paroi avec une vitesse $\vec{v} = v^* \vec{e}_x$ et si le choc est élastique (c'est à dire avec conservation de l'énergie cinétique), alors elle repart avec la vitesse $\vec{v}' = -\vec{v} = -v^* \vec{e}_x$.

La quantité de mouvement $\vec{P}_{particule}(t)$ a donc varié lors du choc.



$$\vec{P}_{particule}(t + dt) - \vec{P}_{particule}(t) = m(\vec{v}' - \vec{v}) = -2mv^* \vec{e}_x$$

Considérons le système $S = \{ \text{particules qui vont entrer en collision avec l'élément } dS \text{ de paroi entre } t \text{ et } t + dt \}$ de quantité de mouvement $\vec{P}_{total}(t)$. Il s'agit d'un système **fermé**, nous pouvons donc utiliser les théorèmes de la mécanique vu dans les chapitres précédents. On se place dans le référentiel **lié à la paroi que l'on supposera galiléen**.

Quel est le nombre dN de particule du système ?

Les particules qui vont entrer en collision avec la paroi sont celles dont la vitesse est selon $+\vec{e}_x$ (1/6 des particules) et qui sont suffisamment proches (situées à une distance inférieure à $dl = v^* dt$). Elles occupent donc un volume $dV = dl \times dS = v^* dt \times dS$. Il y en a donc

$$dN = \frac{1}{6} n^* dV = n^* v^* dt \times dS$$

Quelle est la variation de quantité de mouvement du système entre t et $t + dt$?

Toutes les particules subissent un choc (et un seul), la variation de quantité de mouvement est donc dN fois celle calculée précédemment.

$$\vec{P}_{total}(t + dt) - \vec{P}_{total}(t) = dN \times (\vec{P}_{particule}(t + dt) - \vec{P}_{particule}(t)) = dN \times (-2mv^* \vec{e}_x)$$

$$\vec{P}_{total}(t + dt) - \vec{P}_{total}(t) = -\frac{1}{3} mn^* v^{*2} dt \times dS \vec{e}_x$$

Quelle est la force exercée par la paroi sur le gaz ?

On en déduit $\frac{\vec{P}_{total}(t + dt) - \vec{P}_{total}(t)}{dt} = -\frac{1}{3} mn^* v^{*2} \vec{e}_x$

Or d'après la loi de la quantité de mouvement (système fermé, référentiel galiléen)

$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F}_{ext}$ donc en faisant tendre dt vers 0, on en déduit

$$d\vec{F}_{paroi/S} = -\frac{1}{3} mn^* v^{*2} d\vec{S}$$

En déduire la pression du gaz.

D'après la 3^e loi de Newton

$d\vec{F}_{S/paroi} = -d\vec{F}_{paroi/S} = \frac{1}{3} mn^* v^{*2} d\vec{S}$ Or par définition $d\vec{F}_{fluide / paroi} = p d\vec{S}$, d'où

$$p = \frac{1}{3} mn^* v^{*2}$$

Dimension : La dimension d'une pression est **une force par unité de surface, ou une énergie par unité de volume.**

9. Température cinétique

Il doit exister une relation entre T et v^* car si T augmente, l'agitation thermique augmente et v^* augmente. En fait, l'énergie cinétique moyenne d'une particule $\langle e_c \rangle$ est proportionnelle à T , on pose le facteur de proportionnalité égal à $\frac{3}{2}k_B$ avec $k_B = 1,38.10^{-23}$ J.K⁻¹ la constante de Boltzmann (voir pourquoi juste après).

$$\langle e_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}mv^{*2} = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow T = \frac{mv^{*2}}{3k_B} \iff v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Par exemple, à une température $T = 300$ K (soit 27 °C), pour l'hélium, $m = \frac{M_{\text{He}}}{N_A} = 3,3.10^{-27}$ kg et $v^* \simeq 1933$ m.s⁻¹.

Définition : La température est définie dans un GPM par la relation $\langle e_c \rangle = \frac{1}{2}mv^{*2} = \frac{3}{2}k_B T$

10. Équation d'état du GPM

Définition : la relation qui lie les différents paramètres d'état d'un système à l'équilibre est nommée **équation d'état du système.**

Exemple : l'équation d'état d'un fluide décrit par les variables T , p et V est du type : $f(p, V, T) = 0$ c'est-à-dire que p dépend de V et T : $p = F(V, T)$ ou $V = G(p, T)$.

Dans le cas d'un gaz dit "parfait", on montre expérimentalement que

$$pV = nRT \iff pV_m = RT \quad \text{attention aux unités}$$

où R est la constante des gaz parfaits $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹ (il faut penser à exprimer n en mole, p en Pa, V en m³ et T en K)

$V_m = \frac{V}{n} \simeq 22,4$ L.mol⁻¹ dans les CNTP ($T = 0$ °C et $p = 1$ atm) est le volume molaire.

Dans le cadre de notre modèle cinétique, on cherche donc une relation entre les variables d'état, grandeurs macroscopiques.

Il faut donc éliminer v^* dans les expressions précédentes. $v^{*2} = \frac{3k_B T}{m}$ et $p = \frac{1}{3}mn^*v^{*2}$, d'où

$$p = n^* k_B T \quad \text{or} \quad n^* = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} \quad \text{et} \quad pV = nN_A k_B T = nRT$$

en posant $R = N_A k_B \simeq 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹ la constante des gaz parfaits, on retrouve ainsi la loi expérimentale et la température cinétique s'identifie à la température absolue (mesurable macroscopiquement).

Remarque : $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

11. Énergie interne du GPM

Dans notre modèle, il n'existe pas d'interaction entre les particules et $E_{p,int} = 0$.

La seule forme d'énergie présente dans le GPM est donc l'énergie cinétique des particules due à l'agitation thermique, on note U cette énergie interne

$$U = E_c^* = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^{*2} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} m N \langle v^2 \rangle = N \langle e_c \rangle = n N_A \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow U = \frac{3}{2} n R T$$

Énergie interne d'un GP : L'énergie interne d'un système de n moles (ou $N = n N_A$) particules) de gaz parfait monoatomique vaut $U = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} N k_B T$

Interprétation : par isotropie de la distribution des vitesses,

$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ et $v^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ et pour un atome,

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle$$

somme de trois termes égaux $\frac{1}{2} k_B T$, on a donc equipartition de l'énergie selon les trois degrés de liberté (Cf. M_3). Le terme $\frac{1}{2} k_B T$ est appelé quantum d'énergie de Boltzmann.

12. Fonction d'état

Définition : on appelle fonction d'état d'un système thermodynamique, **une fonction dont la valeur ne dépend que des paramètres d'états.**

Ses variations ne dépendent pas du chemin suivi, on dit que sa forme différentielle est une différentielle totale exacte. Analogie à l'énergie potentielle en mécanique.

Exemple : fonction U dépendant des deux variables T et V .

$\Delta U = U_f - U_i$ quelque soit le chemin suivi entre l'état i et l'état f du système et on peut écrire

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{forme différentielle de la fonction } U(T, V).$$

Si on reprend la formule pour le GPM $U = \frac{3}{2} n R T$, on en déduit :

- la première loi de Joule : pour un GP, U ne dépend que de T (même s'il n'est pas monoatomique en fait)
On écrit souvent $U_m = U_m(T)$, c'est une notation pour indiquer que U_m ne dépend que de T .
- la capacité thermique à volume constant $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} n R$.

2.b. Gaz parfaits polyatomiques : GPP

Différence avec GPM : à la différence du GPM, les molécules des GPP peuvent présenter des mouvements de rotation ou de vibration : mouvement propre.

Le nombre de degrés de liberté est donc **supérieur à 3**.

Équation d'état : on constate que dans le domaine des faibles densités particulières n^* , (c'est à dire à des pressions faibles et des températures grandes), on retrouve entre les paramètres d'état la relation $pV = nRT$, cela signifie que les mouvements propres ne perturbent pas le mouvement de translation et le calcul théorique de p se fait de la même manière que précédemment d'où

$$p = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{et} \quad u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \text{toujours valables}$$

2.c. Gaz réels

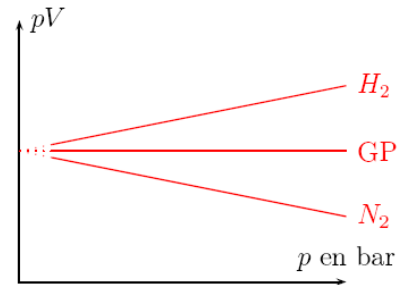
Étude expérimentale : si on trace expérimentalement pV en fonction de p en gardant T constante (diagramme d'Amagat).

Pour un GP, on a $pV = nRT = Cte$ (courbe théorique), c'est la loi de Boyle-Mariotte.

pour un G.R., cette loi n'est respectée que si P est faible.

$$GP = \lim_{p \rightarrow 0} G.R. \quad \text{Pour tout gaz, } \lim_{p \rightarrow 0} PV_m = Cte = RT$$

avec T la température absolue, cette relation est à la base de la construction des thermomètres à gaz.



Équation d'état - Modèle de Van der Waals : si la densité particulaire du gaz n^* augmente (p augmente, T diminue ou V diminue), on doit tenir compte des interactions entre ses constituants (interaction du type Van der Waals VDW à courte portée 10^{-10} m) et de leur volume propre.

Le modèle du gaz dit "de VDW" apporte des termes correctifs pour en tenir compte.

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \iff \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

avec a et b des constantes positives qui dépendent du gaz (tabulées).

Interprétation :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

- si $b = 0$, $p = \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2} = p_c - p_m$ avec p_c la pression cinétique et le terme $p_m = \frac{n^2 a}{V^2}$ appelé pression moléculaire tient compte des interactions attractives (signe $-$) entre les particules, il tend à diminuer la pression sur les parois.
- si $a = 0$, $p = \frac{nRT}{V - nb}$ tout se passe comme si le gaz était parfait avec un volume accessible $V - nb$, nb appelé covolume correspond à un volume non accessible au gaz il modélise les interactions répulsives entre les molécules.

Énergie interne du gaz de VDW : on peut montrer (Cf. deuxième année) que pour tout gaz de VDW,

$$U_{VDW} = U_{GP}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

où $U_{GP}(T)$ est l'énergie interne du GP limite correspondant obtenu en prenant $p \rightarrow 0$.

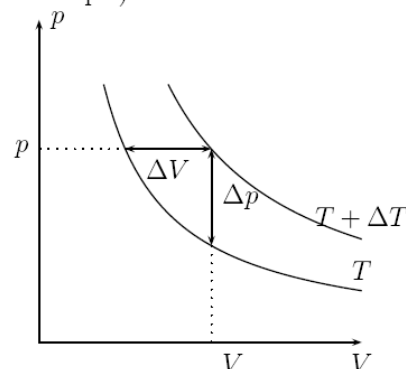
2.d. Aspect expérimental, propriétés thermoélastiques de la matière

Détermination d'une équation d'état : pour déterminer expérimentalement l'équation d'état d'un fluide, on fixe un paramètre d'état (T par exemple) puis on trace les variations d'une autre variable (P par exemple) en faisant varier la dernière variable (V par exemple).

On trace ici $p = f(V)$ pour différentes valeurs de T (isothermes dans le diagramme de Watt).

Soit on cherche l'équation sous forme d'un polynôme ou autre ou on dresse des tables thermodynamiques.

À partir de cette courbe, on peut aussi donner certaines valeurs caractéristiques du fluide : ses coefficients thermoélastiques.



Coefficients thermoélastiques : ce sont des coefficients positifs qui caractérisent les transformations d'un fluide soumis aux seules forces de pression. On détermine par exemple :

- le coefficient de dilatation isobare

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{s'exprime en } K^{-1}.$$

En fait, on mesure un coefficient moyen entre T et $T + \Delta T$: $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}$
 $\frac{\Delta V}{V} = \alpha \Delta T$ c'est à dire que α permet de calculer la variation relative de volume sous l'effet d'une petite variation de T à p constante.

- le coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{s'exprime en } Pa^{-1}.$$

$\frac{\Delta V}{V} \simeq -\chi_T \Delta p$ c'est à dire que χ_T permet de calculer la variation relative de volume sous l'effet d'une petite variation de p à T constante.

Exemple : dans le cas du GP, on a $pV = nRT \iff V = \frac{nRT}{p} \iff p = \frac{nRT}{V}$

On en déduit :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$