

Chapitre 1

Introduction à la thermodynamique

1.1. Le champ d'étude de la thermodynamique

La thermodynamique a pour objet l'étude de la matière (gaz, liquides, solides...) et les transformations qu'elle subit. Ce sont en particulier les transferts thermiques (température) et mécaniques (par exemple compression) qui sont responsables de ces transformations de température, pression, volume ou changements de phase.

1.1.1. Historique

La première expérience réalisée en thermodynamique n'est pas récente, puisque 400 000 ans avant notre ère l'Homo-erectus a appris à maîtriser le feu... Mais l'utilisation du feu est restée pendant très longtemps la seule application de la thermodynamique. Les progrès techniques furent pourtant nombreux en mécanique ces derniers millénaires : les égyptiens ont par exemple développé des systèmes de levage ; les observations astronomiques ont motivé de nombreuses recherches.

Les premiers développements de la thermodynamique furent expérimentaux : l'observation d'une casserole chauffant sur le feu permet de constater que la vapeur est capable de pousser le couvercle pour évacuer la surpression. Il faut attendre 1629 pour voir apparaître la première turbine à vapeur. Le grand essor a lieu à la fin du *XVIII^{ième}* siècle et est lié aux débuts de la révolution industrielle. Au *XIX^{ième}*, l'utilisation plus rationnelle de l'énergie rend le développement de la thermodynamique primordial : il devient nécessaire de ne plus être tributaire des aléas climatiques pour faire fonctionner les moulins à eau et à vent. Le développement des échanges commerciaux rend nécessaire également le développement des trains et véhicules à moteur en remplacement de la traction animale.

Les techniques (empiriques) se sont tout d'abord développées, puis les modèles physiques ont suivi pour essayer de comprendre les phénomènes afin d'améliorer les performances, c'est à dire augmenter les puissances tout en diminuant la consommation d'énergie primaire. Carnot a en particulier beaucoup travaillé sur les moteurs et a été un des premiers à publier les bases physiques du fonctionnement des moteurs. On peut citer son ouvrage de 1824 "réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance". Clausius, Boltzmann, Gibbs et bien d'autres se sont penchés sur l'étude des états d'équilibre thermodynamique ; Duhem, Onsager, Prirogine méritent d'être cités pour leurs travaux hors équilibre thermodynamique et sur les phénomènes irréversibles.

1.1.2. Les applications

Les exemples de phénomènes et applications faisant intervenir la thermodynamique sont très vastes.

On peut citer par exemple : les moteurs thermiques (de voiture, d'avion...), les réfrigérateurs et climatiseurs, le feu (chauffage d'une casserole d'eau), les phénomènes météorologiques, la pile électrique, le pneu de bicyclette (sous pression), le fil élastique.....

1.2. De la mécanique à la thermodynamique

1.2.1. Le lien mécanique - thermodynamique

Les systèmes étudiés sont des volumes V de matière, d'échelle macroscopique, qui contiennent un très grand nombre de constituants élémentaires. Par exemple :

- dans 1mm^3 d'air, il y a 10^{20} molécules;
- dans 20cl d'eau (1 verre), il y a 7.10^{23} molécules.

Il est par conséquent hors de question d'étudier individuellement chacune des molécules.

Deux approches sont alors possibles :

- une approche statistique ;
- une approche macroscopique.

La première approche, la physique statistique n'est pas au programme de math sup, à part les quelques notions qui seront développées dans ce chapitre. Elle consiste à décrire les caractéristiques des particules par des lois de distribution statistique des vitesses ou de l'énergie. Par exemple, connaissant le probabilité qu'ont chacune des particule d'avoir telle ou telle vitesse, on peut effectuer des moyennes sur un grand nombre de particules et en déduire leur comportement "global". Les notions de pression ou de température seront définies à partir de ces lois de distribution dans les parties 1.3 et 1.4 de ce chapitre.

La seconde approche constitue l'essentiel du programme de math sup. La pression et la température sont interprétées comme des grandeurs macroscopiques, c'est-à-dire accessibles expérimentalement. Une pression peut se mesurer par exemple comme étant la force par unité de surface qu'applique un gaz sur une paroi ; la température se mesure avec un thermomètre.

Mais avant de définir ces notions de pression ou de température, il est nécessaire de donner quelques définitions pour fixer le vocabulaire qui sera utilisé par la suite

1.2.2. Définitions

1.2.2.1. La densité particulaire

Soit V un volume. On note N le nombre de particules se trouvant dans V .
on appelle n_V la **densité particulaire** ou **densité moléculaire** la grandeur :

$$n_V = \frac{N}{V}.$$

Dans l'air ambiant $n_V \sim 10^{25}\text{m}^{-3}$.

Dans l'eau des océans $n_V \sim 10^{28}\text{m}^{-3}$.

Remarque 1.1 *L'eau est environ 1000 fois plus dense que l'air à la surface de la Terre : dans l'eau liquide, les particules se "touchent" les unes les autres, alors que dans l'air ambiant, les particules occupent environ $1/1000^{\text{ième}}$ de l'espace, et le reste est vide...*

1.2.2.2. Systèmes fermés / ouverts

Un **système** est un ensemble de particules (comme en mécanique classique, à la différence près que ce nombre de particules est très grand).

Un système est dit **fermé** s'il n'échange pas de particules avec l'extérieur.

A l'inverse, un système est dit **ouvert** s'il échange des particules avec l'extérieur.

Par exemple, un système fermé peut-être l'air contenu dans un pneu en bon état. On peut alors étudier la variation de sa température et de sa pression quand l'automobiliste roule. Par contre, si le pneu vient à se crever, le système deviendra un système ouvert (perte de particules).

1.2.2.3. Paramètres d'état (ou variables d'état)

Les variables d'état sont les variables qui permettent de définir l'état d'un système.

Par exemple, la température T , la pression P ou l'énergie U du système sont des paramètres d'état.

1.2.2.4. Paramètres intensifs et extensifs

Les paramètres d'état peuvent se distinguer en deux catégories.

Les paramètres **intensifs** sont des paramètres qui ne dépendent pas du volume du système.

Etudiez par exemple l'air qui vous entoure ; isolez $1L$ de cet air (sans lui faire subir aucune transformation) et mesurez sa température. Recommencez la même opération en prenant $2L$ d'air : la température sera la même.

La température T , la pression P , la densité n_V par exemple sont des paramètres intensifs.

Les paramètres **extensifs** dépendent au contraire du volume V choisi (et sont proportionnels à V).

La masse d'un système, l'énergie interne U et bien évidemment le volume V sont des paramètres extensifs.

Si vous prenez l'air qui vous entoure, la masse de $2L$ d'air est 2 fois plus importante que la masse d' $1L$ d'air.

1.2.2.5. Système homogène

Un système est dit **homogène** si ses variables **intensives** sont constantes en tout point du système.

Pour qu'un système soit homogène, il faut donc que sa température, sa pression et sa densité soient uniformes en tout point du système.

1.2.2.6. Equilibre thermodynamique d'un système

Un système est dit en **équilibre thermodynamique** si tous les paramètres sont invariables au cours du temps.

1.3. La théorie cinétique du gaz parfait monoatomique

1.3.1. Lois de distribution des vitesses d'un gaz

Les particules constituant un gaz sont libres de se mouvoir dans n'importe quelle direction ; leur mouvement (position et vitesse) aléatoire et désordonné est appelé **mouvement brownien**. Ce mouvement de marche au hasard des particules dépend en fait des multiples chocs que subissent les particules entre elles ainsi que les chocs entre les particules et les parois éventuelles. Après chaque choc, la nouvelle vitesse acquise par la particule est à nouveau aléatoire en direction et norme (et dépend de la configuration du choc qui nous est inaccessible).

Le nombre considérable de molécules rend impossible une approche de mécanique classique qui consisterait à isoler une particule, et connaissant sa position et sa vitesse initiale, à calculer son mouvement ultérieur.

Il est alors nécessaire de raisonner sur des moyennes.

La vitesse moyenne (en norme) dite spatiale d'un grand nombre de particules à un instant donné, de vitesses respectives $v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_N$ est :

$$\langle v \rangle_{\text{spatiale}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i. \quad (1)$$

On peut également définir une vitesse moyenne **temporelle d'une** particule donnée sur un temps Δt :

$$\langle v \rangle_t = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} v(t) dt. \quad (2)$$

Toutefois, sur un temps Δt suffisamment long pour qu'une particule donnée subisse un grand nombre de chocs, et en se limitant à un gaz dont toutes les particules sont identiques, la vitesse moyenne spatiale et la vitesse moyenne temporelle sont confondues. En effet, si pendant Δt la particule donnée subit un très grand nombre de chocs, elle prendra successivement un grand nombre de vitesses différentes qui correspondent statistiquement aux distributions de vitesses d'un grand nombre de particules à un instant donné. Cette hypothèse s'appelle l'hypothèse **ergodique**.

L'étude thermodynamique des systèmes effectuée en math sup se limite aux systèmes homogènes et en équilibre thermodynamique. En particulier, **la distribution des vitesses est homogène** (mêmes distributions statistiques des vitesses quel que soit le point où l'on se place) **et stationnaire** (même distribution des vitesses à l'instant t ou à l'instant $t + \Delta t$.)

De plus, on suppose qu'après un choc, la particule peut repartir dans n'importe quelle direction de façon équiprobable : **la distribution des vitesses est dite isotrope**.

Enfin, il sera nécessaire aussi pour la suite d'introduire **une vitesse quadratique moyenne** notée u :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}.$$

La vitesse quadratique moyenne est la racine carrée de la moyenne de la vitesse au carré.

Remarque 1.2 *Attention! Même si en math sup, la vitesse moyenne et la vitesse quadratique moyenne sont souvent confondues dans le but de simplifier les modèles proposés, il faut bien garder à l'esprit que ces deux vitesses sont différentes! Un problème similaire a déjà été rencontré en électronique avec le calcul d'une tension moyenne, et d'une tension efficace (qui est en fait une tension quadratique moyenne) : la tension moyenne d'un signal est différente de la tension efficace.*

Pour une étude plus précise des lois de distribution des vitesses, et de calcul des vitesses moyennes et vitesses quadratiques moyennes, on pourra se reporter au paragraphe 1.4.

1.3.2. Le modèle statistique du gaz parfait monoatomique

Le modèle statistique du gaz parfait monoatomique repose sur les **hypothèses** suivantes : le gaz est constitué d'atomes **monoatomiques** (exemple Ar, He), considérés comme **ponctuels** et **sans interaction** entre eux ; la **distributions des vitesses est isotrope**.

L'air ambiant, constitué principalement de molécules de diazote et dioxygène, donc diatomiques, ne rentre pas dans le cadre du modèle (voir gaz parfait polyatomique paragraphe 1.5.2). Le fait que l'on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes est lié à la faible densité des gaz parfaits (999/1000^{ième} de vide pour l'air) : la trop grande distance moyenne entre les molécules rend négligeables les interactions éventuelles entre molécules.

Enfin, précisons à nouveau que l'étude se limite à un système en équilibre thermodynamique et homogène ; les modèles seront appliqués sur des volumes suffisamment grands pour contenir un grand nombre de particules (1mm^3 suffit généralement).

Afin de simplifier l'étude nous adopterons un modèle élémentaire dans lequel toutes les vitesses ont la même norme (égale à la vitesse moyenne) et les particules ne se déplacent que dans les 6 directions orthogonales suivantes : vers $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$ et $-z$. En réalité, cette hypothèse n'est pas nécessaire dans le modèle classique du gaz parfait : elle permet seulement de simplifier les calculs.

1.3.3. Calcul de la force exercée par un GPM sur un élément de paroi. Définition cinétique de la pression

La pression, dite **pression cinétique** dans ce modèle, est la **force par unité de surface** que subit une paroi, à cause des particules qui viennent frapper sur cette paroi.

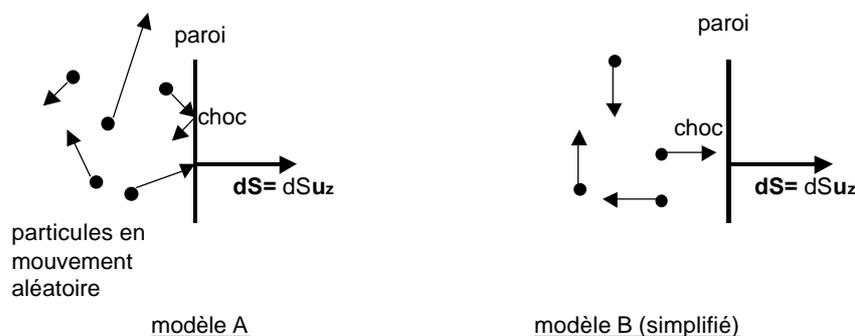


Fig.1.1.

Le modèle classique du gaz parfait considère que la distribution des vitesses est aléatoire et isotrope (modèle A de la figure 1.1). Le modèle simplifié que nous proposons ici considère que 1/6 des molécules se déplacent dans la direction et le sens $(+Ox)$, 1/6 suivant $(-Ox)$, 1/6 respectivement suivant (Oy) , $(-Oy)$, (Oz) , $(-Oz)$ (modèle B de la figure 1.1), et que toutes les particules ont la même vitesse égale à la vitesse moyenne notée v_m .

L'objectif est ici de calculer la force des chocs sur la paroi en fonction de la vitesse des particules pour en déduire ensuite la pression. Pour cela, considérons une surface \overline{dS} (voir figure 1.1) ; il faut d'abord calculer la variation de la quantité de mouvement provoquée sur la particule par un seul choc, puis compter le nombre de chocs se produisant pendant dt sur la surface \overline{dS} (représentée sur la figure 1.1). La force subie par les particules à cause des chocs est $\overline{F} = d\overline{p}_{tot}/dt$ d'après le théorème de la quantité de mouvement, avec $d\overline{p}_{tot}$ la variation de la quantité de mouvement totale des particules pendant dt . Finalement, la force subie par la paroi est l'opposée de la force subie par les particules (principe d'action et de réaction).

Les particules subissant un choc sur la paroi sont les particules se déplaçant suivant $(+Oz)$ avec la vitesse v_m si l'on prend les notations de la figure 1.1. Elles repartent ensuite dans la direction $(-Oz)$ avec la vitesse v_m . La variation de la quantité de mouvement lors d'un seul choc est donc

$$d\overline{p} = 2(mv_m)(-\overline{u}_z). \quad (3)$$

Il faut maintenant compter le nombre de chocs se produisant pendant dt . Soit n_V la densité particulaire. Seules 1/6 des particules vont dans la bonne direction $(+Oz)$ pour aller percuter la paroi. De plus, pendant dt , les particules parcourent une distance $l = v_m dt$; seules les particules se situant à une distance inférieure à l et ayant la bonne direction vont percuter la paroi. Il y a donc

$$dN = \frac{1}{6}n_V(l.dS) = \frac{1}{6}n_V(v_m.dt.dS) \quad (4)$$

particules percutant la paroi de surface dS pendant un instant dt .

La variation de la quantité de mouvement totale subie par les particules par tous les chocs ayant eu lieu pendant un temps dt sont, compte tenu des relations (3) et (4) :

$$\begin{aligned} d\overline{p}_{tot} &= 2(mv_m)\frac{1}{6}n_V(v_m.dt.dS)(-\overline{u}_z) \\ &= \frac{1}{3}n_V.m.v_m^2.dS.dt(-\overline{u}_z) \end{aligned}$$

soit une force

$$\overline{F}_{paroi \rightarrow part.} = \frac{d\overline{p}_{tot}}{dt} = \frac{1}{3}n_V.m.v_m^2.dS(-\overline{u}_z).$$

La force subie par la paroi est opposée : elle est donc dirigée suivant \overline{u}_z , c'est-à-dire perpendiculairement à la paroi et vers l'extérieur. Or la pression cinétique est la force subie par la paroi par unité de surface :

$$P = \frac{F}{dS} = \frac{1}{3}n_V.m.v_m^2.$$

En réalité, dans le cas du modèle A de la figure 1.1, nous aurions obtenu le résultat suivant :

$$P = \frac{1}{3}n_V.m.u^2 \quad (5)$$

avec u la vitesse quadratique moyenne. La simplification du modèle A en modèle B revient à confondre la vitesse moyenne avec la vitesse quadratique moyenne.

La relation (5) s'écrit également, en notant V le volume de gaz considéré et N le nombre de particules total dans ce volume (avec $n_V = N/V$) :

$$PV = \frac{1}{3}N.m.u^2. \quad (6)$$

Remarque 1.3 *D'après la relation (5) de la pression cinétique, il apparaît que cette pression est proportionnelle à la densité particulaire du gaz. Cela se conçoit aisément : s'il y a 2 fois plus de particules, il y aura 2 fois plus de chocs, donc la pression double. De même, P est proportionnelle à la masse des particules : des masses plus importantes feront subir des forces plus importantes à la paroi lors de chocs. Enfin, la pression est aussi proportionnelle à la vitesse au carré des particules.*

La pression apparaît comme une grandeur macroscopique : pour mesurer une pression, il suffit de mesurer la force pressante du gaz s'appliquant sur une surface S . Pourtant l'origine de la pression est bien microscopique ; la relation $P = (1/3)n_V.m.u^2$ relie la pression P macroscopique (à gauche de l'égalité) avec des grandeurs microscopiques (à droite de l'égalité).

Unités :

Dans les unités du système international, la pression s'exprime en Pascal, noté Pa : $1Pa = 1N.m^{-2}$.

Mais cette unité n'est pas du tout adaptée aux pressions ambiantes ; en effet, la pression atmosphérique à la surface de la mer est en moyenne de $1,013.10^5 Pa$. Le bar ou l'atmosphère sont alors introduits :

$$1bar = 10^5 Pa ; 1atm = 1,013.10^5 Pa.$$

1.3.4. Définition cinétique de la température

La température cinétique d'un gaz parfait monoatomique en équilibre thermodynamique se **définit** comme la mesure de l'énergie cinétique moyenne par atome par la relation :

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

soit encore

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T. \quad (7)$$

Ce que signifie que la température est en fait (à une constante multiplicative $3/2k_B$ près) l'énergie cinétique moyenne des atomes.

k_B est la constante de Boltzmann : $k_B = 1,38.10^{-23} J/K$.

L'**unité** de la température est le **Kelvin** notée K .

Remarque 1.4 *La température ne peut donc pas être négative, car une énergie cinétique négative n'est pas possible. Il n'est pas non plus possible d'atteindre le zéro absolu ($T = 0K$), ce qui signifierait que tous les atomes sont parfaitement immobiles : la température minimale actuellement atteinte est $10^{-6}K$.*

Remarque 1.5 *Attention, on dit "Kelvin", et non pas "degré Kelvin" !*

Il est toutefois usuel d'utiliser les degrés Celsius (notés $^{\circ}C$). Un écart de $1^{\circ}C$ correspond à un écart de $1K$; seul le zéro est décalé : $0^{\circ}C$ correspond à $273,15K$. La conversion est donc : $T_{^{\circ}C} = T_K - 273,15$.

1.3.5. Equation d'état d'un GPM

La relation (6)

$$PV = \frac{1}{3}N.m.u^2$$

relie la pression à la vitesse quadratique moyenne.

La relation (7)

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

relie la température à la vitesse quadratique moyenne.

Il est alors possible d'en déduire une relation entre la température et la pression :

$$u^2 = \frac{3PV}{Nm} = \frac{3k_B T}{m}$$

soit

$$\boxed{PV = Nk_B T} \quad (8)$$

qui est l'équation d'état du gaz parfait monoatomique.

Remarque 1.6 La relation (8) est appelée *équation d'état* parce qu'elle relie les paramètres d'état P , V , N et T .

Une autre écriture de l'équation d'état du gaz parfait est souvent utilisée. Comme N , nombre de particules, est très grand (généralement de l'ordre de 10^{23}) et k_B très petit (de l'ordre de 10^{-23}), il est plus pratique d'utiliser les grandeurs R , constante des gaz parfaits, et n quantité de matière, définies de la manière suivante.

Soit d'abord Na la constante d'Avogadro : $Na = 6,02.10^{23}$ (constante d'Avogadro définie dans le secondaire).

On note $n = N/Na$ la quantité de matière exprimée en moles (symbole *mol.*) ;

on note $R = k_B.Na$ la constante des gaz parfaits (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) : $R = 8,314J.K^{-1}.mol^{-1}$.

L'équation du gaz parfait devient alors :

$$\boxed{PV = nRT.} \quad (9)$$

Remarque 1.7 On parle parfois de "nombre de moles" au lieu de "quantité de matière" pour désigner n , ce qui un terme impropre : cela serait équivalent, par exemple, à parler de "nombre de mètres" pour désigner une distance !

1.3.6. Energie interne d'un GPM

L'énergie interne notée U d'un système est la somme de toutes les énergies microscopiques du système : les énergies potentielles d'interaction molécule-molécule, les énergies d'interaction atome-atome au sein de chaque molécule ainsi que les énergies cinétiques d'agitation thermique. Or, par hypothèse dans le modèle du gaz parfait, les énergies d'interactions entre deux particules sont nulles (voir paragraphe 1.3.2). De plus, si le gaz est monoatomique, il

n'existe pas d'interaction atome-atome au sein d'une particule. L'énergie interne U d'un système de N particules et donc simplement la somme des énergies cinétiques de chacune des particules :

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \\ &= N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle \\ &= N \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) \end{aligned}$$

soit

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T. \quad (10)$$

Remarque 1.8 T est un paramètre d'état intensif et n un paramètre d'état extensif : U est donc un paramètre d'état extensif.

Remarque 1.9 A chaque température T correspond une énergie interne U . L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique ne dépend pas de la pression.

1.4. Notion de physique statistique de Boltzmann (H.P.)

Ce paragraphe est traité en cours

1.5. Les autres fluides et phases condensées

1.5.1. Définitions

1.5.1.1. La pression

Plaçons une paroi séparatrice entre le gaz et le vide. La pression est définie comme étant la force par unité de surface s'appliquant sur cette paroi et créée par le gaz.

Remarque 1.10 *Attention ! De manière générale, la pression n'est pas liée uniquement aux chocs des particules sur la paroi, comme c'est le cas pour le gaz parfait. Comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre, la pression est la somme de la pression cinétique (due aux chocs) à laquelle on ajoute la pression moléculaire (due à l'interaction des particules entre elles, interaction qui a aussi une influence indirecte sur la force de poussée s'appliquant sur la paroi (voir par exemple paragraphe 1.5.3.1)).*

1.5.1.2. La température

Pour le gaz parfait, la température est proportionnelle à l'énergie cinétique microscopique moyenne d'une particule. C'est le cas également pour les autres fluides.

1.5.1.3. L'énergie interne

L'énergie interne, notée U , est la somme de toutes les énergies microscopiques au sein du système :

- les énergies cinétiques d'agitation thermique ;
- les énergies d'interaction molécule-molécule ;
- les énergies d'interaction atome-atome au sein de chaque molécule.

Comme il a été vu précédemment, un gaz parfait monoatomique ne contient aucune force d'interaction interne : l'énergie interne U ne dépend donc que de la température. Par contre, pour un fluide quelconque, il faut ajouter les énergies d'interaction entre les différentes particules ; l'énergie interne U dépend donc aussi du volume V du système. En effet, si le volume d'un système V est modifié, la distance moyenne entre les particules est modifiée, ce qui change donc les énergies d'interaction, donc l'énergie interne U .

1.5.1.4. La capacité calorifique à volume constant

En conclusion de ce qui vient d'être vu :

- pour un gaz parfait monoatomique : $U(T)$;
- pour un fluide quelconque : $U(T, V)$.

La **capacité calorifique à volume constant**, notée C_V , est alors définie :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (11)$$

La capacité calorifique à volume constant est l'énergie à apporter au système pour augmenter sa température d'un Kelvin, quand l'expérience est effectuée à volume constant.

Remarque 1.11 *L'indice V est indispensable dans la définition (11). En effet, la notation $(\partial U/\partial T)$ sans indice **ne veut rien dire** ! Une dérivée partielle (ou "dérivée ronde") signifie que l'on dérive U par rapport à T en gardant les autres grandeurs constantes, en particulier ici en gardant V et P constantes. Or à cause de l'équation d'état qui existe pour tout système (comme l'équation du gaz parfait par exemple), les paramètres P , T et V sont reliés. Dériver U par rapport à T signifie que l'on calcule la variation de U quand on fait varier T ; or il est impossible de faire varier T en gardant P et V constants à la fois, à cause de l'équation d'état. Il faut alors préciser si c'est P ou si c'est V que l'on garde constant quand on dérive par rapport à T :*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P. \quad (12)$$

Le terme de gauche de l'expression (12) signifie que l'on mesure la variation de U quand T varie en gardant V constant : P varie alors implicitement (car $P = f(T, V)$). Le second membre de l'expression (12) signifie que l'on étudie la variation de U quand T varie en gardant P constant (et donc V varie implicitement). Expérimentalement, pour évaluer le premier terme, il faudrait chauffer le système dans un récipient aux parois rigides (donc $V = \text{cte}$: par exemple dans un autocuiseur) ; la pression augmenterait alors probablement. Pour évaluer le second terme, il faudrait chauffer le système à pression constante, donc par exemple en le

plaçant dans une enceinte élastique placée dans l'atmosphère de pression constante : il est possible que le volume augmente alors lors du chauffage.

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, comme $U = (3/2)nRT$, alors :

$$C_{V(GPM)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}nR.$$

On peut également définir un C_V **massique** noté c_v qui est le C_V par unité de masse :

$$c_v = \frac{C_V}{m},$$

et un C_V **molaire**, qui est un C_V par mole noté C_{Vm} :

$$C_{Vm} = \frac{C_V}{n}.$$

Unités :

- C_V est en Joule par Kelvin ($J.K^{-1}$);
- c_v est en $J.K^{-1}.kg^{-1}$;
- C_{Vm} est en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ (même unité que R).

Dans le cas du gaz parfait monoatomique : $C_{Vm(GPM)} = (3/2)R$.

1.5.2. Les gaz parfaits polyatomiques

Les hypothèses du gaz parfait polyatomique sont les suivantes : il n'y a pas d'interaction molécule-molécule ; les molécules sont considérées ponctuelles et la distribution des vitesses est isotrope. Par contre, il y a deux atomes par molécule : il faut donc tenir compte de l'interaction atome-atome au sein de la molécule.

Reprenons alors les divers résultats du gaz parfait monoatomique pour les généraliser au gaz parfait polyatomique.

La pression cinétique (due aux chocs sur la paroi) est toujours :

$$P = \frac{1}{3}n_V.m.u^2.$$

La température cinétique est toujours définie par :

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

Il faut simplement remarquer que m est la masse d'une molécule (et non pas d'un atome).

La loi du gaz parfait monoatomique se généralise donc parfaitement à **tous les gaz parfaits**, même polyatomiques :

$$PV = nRT.$$

Par contre, dans l'énergie interne, il faut ajouter des formes d'énergie nouvelles par rapport au gaz parfait monoatomique due à la présence des atomes dans chaque molécule (énergies cinétiques de rotation de la molécule sur elle-même et énergies d'interactions entre les atomes). On admet que l'on a toujours une relation de la forme

$$U = nC_{Vm}T$$

avec $C_{V_m} = 5/2R$ pour un gaz parfait diatomique, et $C_{V_m} > 5/2R$ pour un gaz parfait à plus de 2 atomes par molécule.

Remarque 1.12 *Pour un gaz parfait polyatomique, l'énergie interne ne dépend toujours pas du volume du système : en effet, une variation de volume modifie les distances inter-moléculaires seulement ; or, pour un gaz parfait polyatomique, il n'y a pas d'interaction inter-moléculaires.*

Remarque 1.13 *L'air contient essentiellement des molécules de diazote et de dioxygène. On peut généralement considérer que l'air se comporte comme un gaz parfait diatomique pour lequel $PV = nRT$ et $U = (5/2)nRT$.*

1.5.3. Les gaz réels

1.5.3.1. Le modèle de Van der Waals

Le modèle du **gaz de Van-der-Waals**, bien qu'assez proche du modèle du gaz parfait, tient compte des éléments suivants : il prend en compte la taille des particules (ne les considère donc plus comme ponctuelles), et prend en compte des forces d'interaction inter-moléculaires (de type dipôle-dipôle). En effet quand un gaz devient **plus dense** qu'un gaz parfait, le volume occupé par les particules peut être plus difficilement négligé devant le volume vide. D'autre part, dans un gaz plus dense, les distances inter-moléculaires sont plus courtes, et les molécules ont parfois tendance à se polariser mutuellement, et donc à s'attirer mutuellement.

Nous ne proposerons pas ici de modèle permettant de déduire l'équation d'état que nous admettrons :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (13)$$

avec a et b des constantes caractéristiques du gaz étudié (et différentes pour chaque gaz).

Le gaz parfait est un cas particulier du gaz de Van-der-Waals pour lequel $a = 0$ et $b = 0$.

Nous allons interpréter la signification des termes $(n^2 a/V^2)$ et (nb) .

Considérons tout d'abord $a = 0$ et $b \neq 0$.

L'équation (13) devient donc : $P(V - nb) = nRT$. C'est l'équation d'état du gaz parfait dans laquelle le volume V est remplacé par $(V - nb)$. $(V - nb)$ est le volume occupé par le vide ; nb est donc le volume total occupé par les particules, et b le volume occupé par les particules dans une mole. b est appelé **le covolume**.

Considérons ensuite $a \neq 0$ et $b = 0$.

L'équation (13) devient donc :

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2} \\ &= P_{\text{cinét}} + P_{\text{moléculaire}}. \end{aligned}$$

Le terme de pression (nRT/V) est celui trouvé pour le gaz parfait : il représente la **pression cinétique** causée par les seuls choc sur la paroi. Le second terme $(-n^2 a/V^2)$ représente la **pression moléculaire**.

Pour l'expliquer, considérons une particule (1) prête à frapper la paroi à sa droite (voir figure 1.2). À sa droite, il n'y a aucune autre particule ; à sa gauche au contraire, elle a de

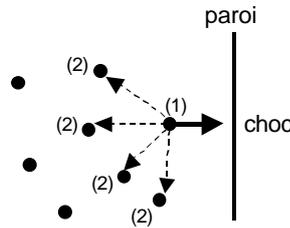


Fig.1.2. La particule (1) est "retenue" par les particules (2) avant son choc (forces d'interaction en flèches pointillées)

nombreuses "voisines" : ces dernières l'attirent et donc la retiennent vers la gauche, ce qui diminue sa force de choc. La pression moléculaire va donc diminuer la pression globale du gaz.

L'énergie du interne U du gaz de Van-der-Waals est :

$$U = U_{GP} - \frac{na}{V},$$

avec U_{GP} l'énergie interne du gaz parfait ayant le même nombre d'atomes que le gaz de Van-der-Waals considéré. L'énergie interne est donc plus faible que celle du gaz parfait (car les forces d'interactions sont attractives) et **dépend du volume**. Cette énergie ne dépend pas de b , car la taille des molécules n'influe pas sur l'énergie.

1.5.3.2. Autres gaz réels ; relation entre les paramètres d'état

Les gaz parfaits et le gaz de Van-der-Waals ne sont que des exemples de modélisations de comportement des gaz. Certains gaz, notamment les plus denses, peuvent suivre d'autres équations d'état. Bien que P , V et T soient des paramètres liés entre eux (un liquide ou gaz est bivariant), il n'est pas toujours possible d'écrire une équation d'état explicite. Il faut alors avoir recours à des tables thermodynamiques (déterminées expérimentalement), tables donnant les valeurs du troisième paramètre connaissant les deux premiers.

Il est également possible de donner dans ces tables, les coefficients thermoélastiques. Ces coefficients sont définis de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \text{coefficient de dilatation isobare} & : \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \\ \text{coefficient de compressibilité isotherme} & : \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \end{aligned}$$

La connaissance du coefficient de compressibilité isotherme informe sur la variation du volume du système (dilatation) quand on fait varier sa température ; le coefficient de compressibilité isotherme informe de la variation du volume quand on fait varier sa pression (on le comprime). La connaissance de ces coefficients permet de relier donc implicitement le volume aux autres paramètres que sont T et P ; cela remplace la connaissance d'une équation d'état.

L'intérêt de ces coefficients est que l'on peut les mesurer expérimentalement assez aisément. α est obtenu en enfermant le gaz dans une enceinte dont les parois sont amovibles afin de garder sa pression constante. La température est augmentée de $1K$ et l'augmentation de volume est alors mesurée pour en déduire α . χ_T est obtenu en enfermant aussi le gaz dans une enceinte

dont les parois sont amovibles. Le volume est diminué en augmentant la pression extérieure qui s'applique sur les parois, tout en gardant la température constante (par exemple le système est plongé dans un thermostat). De la mesure de la diminution de volume et de la variation de pression sont déduits le coefficient χ_T .

Remarque 1.14 *Attention ! Les coefficients α et χ_T ne sont pas des constantes, comme nous allons le voir ci-dessous dans l'exemple du gaz parfait. Les tables thermodynamiques donnent accès aux valeurs de α et de χ_T pour différentes pressions et différentes températures.*

Calculons ces coefficients thermoélastiques dans le cas du gaz parfait.

$\alpha = \frac{1}{V} (\partial V / \partial T)_P$; il est donc nécessaire d'exprimer V en fonction de T avant de la dériver : $V = (nRT) / P$, donc $(\partial V / \partial T)_P = (nR) / P$ soit

$$\alpha = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}.$$

$\chi_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial P)_T$; il est donc nécessaire d'exprimer V en fonction de P avant de la dériver : $V = (nRT) / P$, donc $(\partial V / \partial P)_T = -(nRT) / P^2$ soit

$$\chi_T = \frac{nRT}{P^2 V} = \frac{1}{P}.$$

Il est clair sur cet exemple que α et χ_T ne sont pas des constantes.....

1.5.4. Les phases condensées : liquides et solides

Les phases condensées sont des systèmes dans lesquels la densité est importante : les particules se "touchent" quasiment les unes aux autres. C'est le cas de l'eau liquide par exemple. Les comprimer devient très difficile, car l'espace vide intermoléculaire est très restreint.

Un modèle usuel proposé dans ce cas est le **modèle du fluide ou du solide incompressible** :

$$V = cte.$$

C'est un modèle qui peut donner une description correcte dans certains cas d'études, mais qui ne convient pas toujours. En réalité, l'échauffement d'un solide ou d'un liquide se traduit toujours par une légère variation de son volume ; de même la propagation d'une onde acoustique dans un milieu condensé ne peut s'expliquer que par une vibration du milieu, c'est à dire une variation locale de son volume. On remplacera alors l'hypothèse $V = cte$ par la donnée des coefficients α et χ_T .

Si l'on reste dans le cadre du modèle du fluide incompressible, l'énergie interne s'exprime de la manière suivante :

$$U = mc_v T + E p_{int}$$

avec $E p_{int}$ une énergie constante car le volume (donc les distances intermoléculaires) reste constant. c_v est la capacité calorifique massique à volume constant. Une petite variation dT de température va donc donner une variation dU de l'énergie interne :

$$\boxed{dU = mc_v dT}$$

1.6. Récapitulatif

Voici pour conclure une liste des divers modèles proposés dans ce chapitre avec les équations d'état, l'expression de l'énergie interne U ainsi que l'expression de la variation de l'énergie interne U pour une petite variation de température.

Modèle	Equation d'état	U	C_{V_m}
GP monoat.	$PV = nRT$	$U = nC_{V_m}T$	$C_{V_m} = \frac{3}{2}R$
GP polyat.	$PV = nRT$	$U = nC_{V_m}T$	$C_{V_m} > \frac{3}{2}R$
Gaz V-der-W	$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	$U = nC_{V_m}T - \frac{na}{V}$	idem GP
Fluide incomp.	$V = cte$	$U = nC_{V_m}T + cte$	