

T1 – THERMODYNAMIQUE : INTRODUCTION ET THÉORIE CINÉTIQUE DU GAZ PARFAIT

« Sauterelles, étincelles jaillies du sol en feu ; du sol sec qui par endroits se craquelle déjà. Herbes couleur de paille, légères, arquées, mobiles, versatiles — dans la chaleur intense qui donne à toutes choses une force accrue. »

Philippe JACCOTTET (1925-) – *La Seconde saison*

OBJECTIFS

• La **Thermodynamique** est la « science de la chaleur » et de la température. Elle a pour objet tous les phénomènes ayant un lien avec les notions de « chaud » et de « froid ». Elle s'est vraiment développée au XVIII^e siècle, quand on s'est aperçu que l'on pouvait fournir avec des machines dites thermiques du travail en bien plus grande quantité qu'en utilisant des hommes ou des animaux. C'est la Thermodynamique qui a permis la révolution industrielle.

La Thermodynamique peut être également vue comme la **science des objets macroscopiques**, de tous les objets macroscopiques — un corps étant qualifié de macroscopique s'il est constitué d'un très grand nombre de particules, et « très grand » voulant dire énorme (cf. §II.2).

La Thermodynamique est aussi une **science phénoménologique** car, comme elle se contente de décrire la matière de façon globale, sans aucune référence à sa structure microscopique, elle s'appuie sur des **principes généraux formulés empiriquement** (→ Cf Cours T3 et T4), mais jamais mis en défaut, sans leur chercher de justification.

En réalité, ces principes sont démontrables à l'aide de la Physique statistique qui, elle, reconnaît et utilise la structure intime de la matière. Mais, comme elle est historiquement postérieure à la Thermodynamique, les fondements de celle-ci continuent d'être appelés, par tradition, « principes ». Toutefois, puisque la structure atomique de la matière est connue depuis environ un siècle, la Thermodynamique contemporaine ne peut plus l'ignorer et y recourt si cela s'avère nécessaire.

La principale qualité de la Thermodynamique est que l'absence de référence à la structure microscopique de la matière permet de prévoir des propriétés générales, applicables à des corps aussi différents qu'un cristal moléculaire (la glace) ou un plasma totalement ionisé (une étoile). En ce sens, son **champ d'application** englobe toutes les autres disciplines de la Physique classique : la mécanique des corps rigides ou déformables, la mécanique des fluides (→ Cf Cours T2), l'étude électrique et magnétique des matériaux (à l'échelle macroscopique), etc., relèvent de la Thermodynamique !

I Survol historique

La thermodynamique s'est développée au XIX^{ème} siècle sur deux voies : l'approche macroscopique (la première) et l'approche statistique.

I.1 Approche macroscopique : thermodynamique classique

• La thermodynamique est historiquement liée à l'invention (par Denis **Papin** [1647-1714]) et à l'amélioration (par James **Watt** [1736-1819]) des machines à vapeur.

La thermodynamique est donc, au départ, l'étude des machines thermiques ; c'est-à-dire *l'étude des relations entre phénomènes mécaniques (Travail) et phénomènes thermiques (Chaleur)*.

• **1824** : Sadi **Carnot** [1796-1832] signe l'acte de naissance de la première théorie thermodynamique en écrivant *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*.

Malheureusement, ce livre est alors ignoré par les scientifiques. Il faudra attendre **1834** pour qu'il soit redécouvert par Émile **Clapeyron** [1799-1864].

- **1843** : James **Joule** [1818-1889] montre l'équivalence entre le Travail et la Chaleur.
- 1845** : Robert Von **Mayer** [1814-1878], qui avait évalué également l'équivalence Travail/Chaleur, énonce le **Premier Principe**.
- **1850/1854** : William **Thomson** = Lord **Kelvin** [1824-1907] et **Rudolf Clausius** [1822-1888] énoncent indépendamment le **Deuxième Principe**.

En fait, il apparaît que les lois fondamentales de la Thermodynamique, inspirées par l'étude des machines à vapeur et depuis érigées en principes, peuvent s'appliquer à tous les domaines de la physique, de la chimie ou de la biologie.
Quelque soit le phénomène que subit un système physico-chimique, la thermodynamique peut en préciser le bilan énergétique et indiquer dans quel sens il va évoluer.

- **1876** : *Equilibrium of Heterogeneous Substances* par Josiah Williams **Gibbs** [1839-1903] établit ce qui deviendra les bases de la physico-chimie (Thermodynamique chimique). Hermann Von **Helmoltz** [1821-1894] et Pierre **Duhem** [1861-1916] contribueront à des compléments importants.

I.2 Approche microscopique : thermodynamique statistique

- But : retrouver les propriétés macroscopiques des corps à partir d'une analyse statistique du comportement de leurs constituants fondamentaux (atomes, molécules, ions...).
- ~ **1860-1870** : description quantitative du chaos moléculaire par R. **Clausius** et James Clerk **Maxwell** [1831-1879], et ce, avant la preuve de l'existence des atomes ou des molécules!
- **1875** et après : Ludwig **Boltzmann** [1844-1906] introduit la notion d'**entropie statistique**.
- Justification de l'approche statistique :
Les systèmes considérés en Thermodynamique contiennent un très grand nombre de constituants élémentaires.

Ainsi, 1 mm^3 d'air ambiant contient près de $N = 10^{20}$ molécules. Or, une molécule (assimilée à un point matériel) étant décrite par 6 paramètres (3 paramètres de position + 3 paramètres de vitesse), il faudrait calculer $6N$ paramètres (!) ... ce qui est impossible, vu qu'on ne sait résoudre le problème à N corps que pour $N = 2$ (→ Cf Cours **M10**)

→ Il y a donc nécessité d'utiliser une **analyse statistique** pour une **description microscopique** de la matière.

- Toutefois, du fait des chocs en nombre faramineux entre les constituants élémentaires, un **comportement collectif** du système thermodynamique est perceptible à l'**échelle macroscopique**.

→ L'état physique d'un **système macroscopique** peut être complètement décrit, à l'*équilibre thermodynamique*, par un petit nombre de paramètres appelés **paramètres d'état**

Ces paramètres d'état, pour un gaz sont :

- la **pression** (P) et le **volume** (V) caractérisant l'état *mécanique*
- la **température** (T), grandeur *thermodynamique* qui n'apparaît pas en mécanique.

• Mais (retour du balancier), c'est la Thermodynamique statistique qui précise et définit les concepts thermodynamiques macroscopiques fondamentaux comme :

- la **température** (T)
- l'**énergie interne** (U) (forme d'énergie qu'il faudra définir elle aussi)
- la **chaleur** (Q) \leftrightarrow l'**entropie** (S).

De plus, seule la Thermodynamique statistique prédit les **capacités thermiques** des gaz et des solides.

II Description des systèmes thermodynamiques

II.1 Qu'est-ce qu'un systèmes thermodynamique ?

Un système thermodynamique est un système macroscopique.

Un corps sera dit **macroscopique** s'il est constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques (atomes, molécules, ions, électrons... En pratique, les longueurs qui le caractérisent se mesurent en mètres ou en millimètres, voire en microns, par des nombres « raisonnables » ; leur énergie s'exprimera de la même façon en joules (ou bien ses premiers multiples ou sous-multiples). Pour clarifier la notion de système macroscopique, rappelons qu'une mole d'un corps pur quelconque (2 g pour le dihydrogène H_2 , 18 g pour l'eau H_2O ...) contient un nombre N de molécules égal au nombre d'Avogadro.

Les constituants microscopiques de la matière sont en perpétuel mouvement, à des vitesses assez considérables : 500 m.s^{-1} en moyenne pour les molécules d'air à la température ordinaire, 1900 m.s^{-1} pour celles d'hydrogène dans les mêmes conditions, plusieurs kilomètres par seconde pour les électrons de conduction dans un métal.

Cette agitation reste, le plus souvent, imperceptible à l'échelle macroscopique : un fil de cuivre posé sur la table paraît parfaitement au repos et aucun courant ne semble le parcourir (si on ne lui applique aucune différence de potentiel). L'**apparente immobilité macroscopique**, qui recouvre un mouvement incessant à l'échelle microscopique, s'explique par le **caractère aléatoire de ce mouvement microscopique** et par le nombre N faramineusement grand des constituants microscopiques : il y a toujours, dans un corps macroscopique, pratiquement autant de molécules (ou d'électrons) animées de la vitesse \vec{v} que de la vitesse $-\vec{v}$; ainsi, malgré leur valeur considérable en module, les vitesses des particules microscopiques se compensent pour aboutir à une vitesse moyenne nulle, de sorte qu'aucun mouvement d'ensemble n'est perçu au niveau macroscopique.

En réalité, l'agitation microscopique peut être mise en évidence — elle le fut pour la première fois par Jean Perrin lorsque, en 1908, il étudia le mouvement brownien — à travers les **fluctuations** qu'elle engendre : le nombre de particules animées de la vitesse $-\vec{v}$ n'est en fait jamais *exactement* égal à celui des particules de vitesse \vec{v} ; chacun de ces deux nombres fluctue au cours du temps autour de leur valeur moyenne commune, tantôt la dépassant et tantôt lui étant inférieur.

C'est ainsi par exemple qu'un circuit électrique dépourvu de générateur est le siège d'un courant erratique responsable de ce que les électroniciens nomment le « bruit thermique ». La « *loi des grands nombres* », bien connue en théorie des probabilités, indique que l'ordre de grandeur de ces fluctuations varie comme \sqrt{N} si N désigne le nombre des constituants microscopiques de l'échantillon considéré. Si N est grand, \sqrt{N} l'est aussi ; mais, *en valeur relative*, l'importance des fluctuations est caractérisée par $\frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$, pourcentage d'autant plus faible que N est plus grand.

En définitive, nous qualifierons de « **thermodynamiques** » les systèmes qui comportent un nombre N de constituants microscopiques suffisamment grand pour que soient négligeables les effets de leur mouvement aléatoire, *y compris les fluctuations qu'il engendre*.

D'après le résultat qui vient d'être rappelé, cela suppose que : $\frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1$.

Rq : Souvent, plutôt que de travailler sur le nombre total de constituants élémentaires d'un système (N), on utilisera les notions de :

- **densité particulaire** :

$$n^*(M) = \frac{dN}{dV}$$

qui dépend *a priori* du point M du système autour duquel on définit le volume élémentaire dV .

- **quantité de matière** :

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro :
 $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

II.2 Principe « Zéro » de la Thermodynamique

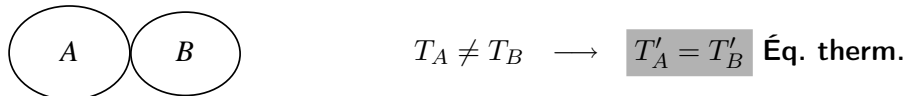
Rq : La température est ici prise dans son sens le plus courant : grandeur macroscopique mesurable à l'aide d'un thermomètre. On pose la définition pratique suivante :

◇ **Définition** : Un corps en **équilibre thermique** possède la même température en chacun de ses points.

→ la température apparaît comme la propriété commune à tous les corps en équilibre thermique (quelle que soit leur nature).

• Alors, l'expérience montre que :

- deux corps mis en contact prolongé se mettent en équilibre thermique :



- il existe un principe « Zéro » de la thermodynamique :



■ **Principe 0** : Deux corps en équilibre thermique avec un troisième se trouvent en équilibre thermique entre eux.

II.3 Paramètres d'état d'un système

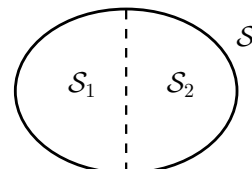
a Définition

◇ **Définition** : On appelle « **paramètres d'état** » les grandeurs *macroscopiques* (P, V, T, q, \dots) susceptibles d'être modifiées lors d'une transformation quelconque d'un système.

b Grandeurs extensives

◇ **Définition** : En thermodynamique « classique », on dit qu'une grandeur G est **extensive** si elle est **additive** pour toute partition du système (\mathcal{S}) en deux sous-systèmes (\mathcal{S}_1) et (\mathcal{S}_2) disjoints :

$$G(\mathcal{S}) = G(\mathcal{S}_1) + G(\mathcal{S}_2)$$



Ex : la masse, le volume, la quantité de matière, la charge électrique, la longueur d'un fil, ... et, si les systèmes sont faiblement couplés (*Hypothèse fondamentale de la thermodynamique classique*) : l'énergie (on néglige alors l'énergie d'interaction entre (S_1) et (S_2)).

c Grandeurs intensives

◇ **Définition :** On dit qu'une grandeur g est **intensive** pour un système (S) donné si, à l'équilibre thermodynamique, elle prend la même valeur en tout point de (S) .

$$g(M, \text{éq Th}) = g_0 \quad \forall M \in S$$

Ex : la pression, la température, la masse volumique, la concentration molaire, ...

II.4 Équilibre Thermodynamique

◇ **Définition :** Un système est en **équilibre thermodynamique (macroscopique)** :
 - lorsque il n'existe plus de variation des paramètres d'état
et
 - lorsqu'il n'existe plus aucun transfert de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur.

Ainsi : l'équilibre thermodynamique équivaut à deux conditions (dans les limites de ce cours de physique) :

- 1) **équilibre mécanique** : les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles ;
- 2) **équilibre thermique** : la température de chaque partie du système est uniforme.

Rq1 : L'équilibre thermique est associé à l'équilibre statistique des composants microscopiques du système, c'est-à-dire à l'*uniformisation des grandeurs microscopiques*.

Rq2 : Cas d'un système chimique : il faut rajouter une troisième condition pour qu'il y ait équilibre thermodynamique ; il s'agit de la condition d'équilibre chimique qui se traduit par une composition uniforme (= homogène).

Rq3 : ne pas confondre « système à l'équilibre thermodynamique » et « système stationnaire » :

◇ **Définition :** Un système est **stationnaire** si tous les paramètres d'état restent constants au cours du temps.

Attention : un système stationnaire n'est pas forcément à l'équilibre thermodynamique !!

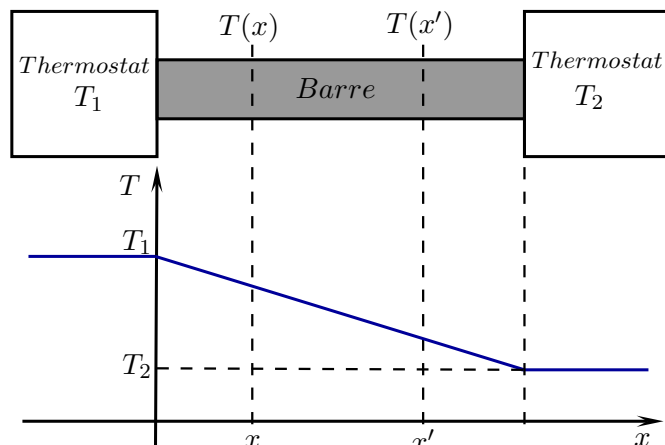
Ainsi, pour le système {barre} en contact avec le milieu extérieur {sources T_1 et T_2 } :

$$T(x) = cte \quad T(x') = cte$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_x = 0 \quad \text{mais} \quad T(x) \neq T(x')$$

→ il n'y a **PAS** équilibre thermique car il y a transfert d'énergie sous forme de chaleur entre la barre et l'extérieur (sources T_1 et T_2)

→ il n'y a donc **PAS** équilibre thermodynamique de la barre.



Dès lors, une autre définition de l'équilibre thermodynamique peut être adoptée :

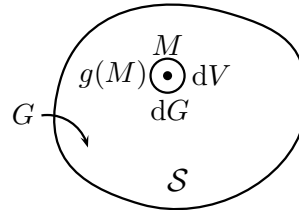
◇ **Définition** : Un système est en **équilibre thermodynamique** :

- lorsque son état est stationnaire
- **et** si il demeure dans cet état stationnaire lorsqu'il est isolé du milieu extérieur.

II.5 Notion de phase

◇ **Définition** : Une **phase** correspond à toute partie d'un système dont les grandeurs *intensives* sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. Lorsqu'il y a discontinuité d'au moins une grandeur intensive, on dit qu'il y a **changement de phase**.

Une **phase homogène** ou **uniforme** correspond à toute partie d'un système dont les paramètres intensifs sont homogènes (uniformes) ; c'est-à-dire indépendants du point M considéré.



Rq1 : ne pas confondre la notion de *phase* avec celle d'*état* ou celle d'*espèce chimique*. Dans le cas général, un système thermodynamique peut être constitué de plusieurs **espèces chimiques**, se présenter sous plusieurs **phases** et sous différents **états**. Par exemple :

- un verre de sirop de grenadine est un exemple de système monophasé, à l'état liquide, constitué de nombreuses espèces chimiques différentes ;
- un verre d'eau contenant un glaçon est un système diphasé, les deux phases correspondant aux états solide et liquide de la même espèce chimique. Un corps constitué d'une seule espèce chimique est dit **pur** ;
- un verre contenant de l'eau et de l'huile est également **diphasé** car ces deux substances ne se mélangent pas. Les deux phases correspondent à l'état liquide de deux espèces chimiques différentes ;
- un verre d'eau pure constitué un système **homogène** car ses propriétés sont identiques en tout point.

Rq2 : Dans une phase homogène, les grandeurs *extensives* sont proportionnelles « à la quantité de matière » (ce qui revient à dire « à la masse » ou « au volume ») de (\mathcal{S}) alors que les grandeurs *intensives* ne le sont pas.

$$\begin{array}{l}
 G \text{ grandeur extensive} \\
 \text{(dépend de la} \\
 \text{quantité de matière)}
 \end{array}
 \longleftrightarrow
 \begin{array}{l}
 g(M) \text{ grandeur intensive} \\
 \text{(indépendante de la} \\
 \text{quantité de matière)}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \text{grandeur molaire : } G_m(M) = \frac{dG}{dn} \\
 \text{grandeur volumique : } g(M) = \frac{dG}{dV} \\
 \text{grandeur massique : } g'(M) = \frac{dG}{dm}
 \end{array} \right.$$

Lien entre une grandeur extensive et les grandeurs intensives correspondantes :

$$G = \left\{ \begin{array}{l}
 \int_{\mathcal{S}} G_m(M) dn \\
 \int_{\mathcal{S}} g(M) dV \\
 \int_{\mathcal{S}} g'(M) dm
 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{Phase uniforme}} \begin{array}{l}
 G_m(M) = G_m = \frac{G}{n} \Leftrightarrow G = G_m \cdot n \\
 g(M) = g = \frac{G}{V} \Leftrightarrow G = g \cdot V \\
 g'(M) = g' = \frac{G}{m} \Leftrightarrow G = g' \cdot m
 \end{array}$$

Ex1 : à la grandeur intensive **masse** $G = m$, correspond la grandeur intensive **masse volumique** $\rho(M) = \frac{dm}{dV}$. Pour une phase homogène : $\rho = \frac{m}{V}$, soit : $m = \rho \cdot V$.

Ex2 : à la grandeur intensive **volume** $G = V$, correspond les grandeurs intensives :

- **volume massique** $v(M) = \frac{dV}{dm}$; avec, pour une phase homogène : $v = \frac{V}{m}$, soit : $V = v \cdot m$

- **volume molaire** $V_m(M) = \frac{dV}{dn}$; avec, pour une phase homogène : $V_m = \frac{V}{n}$, soit : $V = V_m \cdot n$

II.6 Équation d'état d'un système

a Définition

◇ **Définition** : Il existe une relation de dépendance entre les différents paramètres d'état d'un système en équilibre thermodynamique. Cette relation s'appelle l'**équation d'état** du système.

b Variables d'état/Fonctions d'état

◇ **Définition** : Les **Variables d'état** sont les paramètres d'état *indépendants* les uns des autres.
Les autres paramètres d'état se déduisent des variables d'état par l'équation d'état.
→ ils sont alors appelés **fonction d'état**.

Ex : Les paramètres d'état d'un fluide sont : sa pression P , son volume V et sa température T .
L'équation d'état d'un fluide est la relation $f(P, V, T) = 0$.

Pour un Gaz Parfait : $PV = nRT$, soit : $PV - nRT = 0$.

Si on choisit comme variables d'état le couple (T, V) alors la pression est une fonction d'état :

$$P = P(T, V) = \frac{nRT}{V}$$

c Variance

• On peut écrire l'équation d'état en ne faisant apparaître que des paramètres intensifs.

Ainsi, pour le GP, on peut introduire le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$ et l'équation d'état devient :

$PV = nRT \longrightarrow PV_m = RT$ et les 3 paramètres P , V_m et T sont des paramètres intensifs.

◇ **Définition** : La **variance** d'un système thermodynamique est le nombre minimal de paramètres intensifs qu'il faut se donner pour déterminer totalement son état d'équilibre thermodynamique.

• Pour le GP, on se rend compte que la seule donnée de T et P impose la valeur du volume molaire V_m .

Généralisation : Un corps pur monophasé est un système divariant ($v = 2$).

Lors de l'étude des changements de phase, nous verrons que : $v = 1$ pour un corps pur sous deux phases et $v = 0$ pour un corps pur sous trois phases.

II.7 Moyennes statistiques

a Moyenne temporelle

M est un point matériel, de vitesse \vec{v} à l'instant t .

Δt est la durée élémentaire de la mesure hypothétique de la vitesse.

Cette mesure est suffisamment longue pour qu'il y ait un très grand nombre de chocs entre t et $t + dt$.

S'il y a k chocs pendant Δt , il y a k changements de vitesse :

après le 1^{er} choc : \vec{v}_1

après le 2^{ème} choc : \vec{v}_2

...

après le $k^{ème}$ choc : \vec{v}_k .

L'appareil de mesure ne peut pas donner $v(t)$ mais seulement une moyenne temporelle de la vitesse d'**une particule suivie pendant une durée Δt**

Hyp : on suppose constante la durée τ entre deux chocs. Au bout de k chocs, il s'est écoulée la durée $\delta t = k.\tau$. Pendant cette durée Δt , la moyenne de la vitesse est :

$$\langle v \rangle_t = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k v_i(M) = \frac{1}{\Delta t} \sum_{i=1}^k v_i(M).\tau \xrightarrow[\text{à la limite :}]{\text{par passage}} \langle v \rangle_t = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} v(t).dt$$

b Moyenne spatiale statistique

On raisonne sur un volume élémentaire dV centré en M contenant dN molécules **à l'instant t fixé.**

Chaque particule n° i a une vitesse $\vec{v}_i(t)$.

c Propriété

■ Hypothèse ergodique :

À l'équilibre thermodynamique, les grandeurs physique ont une valeur moyenne temporelle indépendante du temps et identique à la valeur moyenne spatiale statistique : $\bar{g} = \langle g \rangle_t$

Rq : La première moyenne (\bar{g}) est celle que permet de calculer la physique statistique, la seconde ($\langle g \rangle_t$) est proche de ce qu'on peut expérimentalement mesurer. L'hypothèse ergodique est donc fondamentale pour un bon rapprochement entre la théorie et l'expérience. Cette hypothèse est validée *a posteriori*, quand elle permet de faire des prédictions correctes. Dans ce cas, le système considéré est qualifié de système ergodique.

II.8 Échelle mésoscopique

Échelle macroscopique	Échelle mésoscopique	Échelle microscopique
mole ($6,02.10^{23}$ unités)		molécule/atome (1 unité)
$V \sim 1 m^3$	$\gg dV \sim 1 \mu m^3$	$\gg V_{\text{moléc}}$
gaz $\rightarrow N \sim 3.10^{25}$ unités	gaz $\rightarrow N \sim 3.10^7$ unités	$N = 1$ unité

• À l'échelle mésoscopique :

- (1) possibilité de définir encore les grandeurs (macroscopiques) thermodynamiques (P, T, \dots)
- (2) la matière peut encore être considérée comme homogène,
- (3) les moyennes statistiques ont un sens.

◇ **Définition** : On appelle **particule (de) fluide** un volume élémentaire $dV_{(M)}$ défini à l'échelle mésoscopique.

• L'intérêt de cette échelle est de considérer le fluide (constitué d'unités microscopiques) comme un **milieu continu** ((3)). **Ainsi** :

→ on traite la masse de $dV_{(M)}$ comme un infiniment petit macroscopique :

$$dm = \rho(M)dV_{(M)}$$

au lieu de considérer qu'il s'agit de la somme des masses individuelles des molécules.

→ et on considère que les grandeurs intensives comme $\rho(M)$ varient continûment à l'échelle macroscopique.

III Théorie cinétique du Gaz Parfait Monoatomique

III.1 Hypothèses de la théorie cinétique des gaz

a chaos moléculaire

Les molécules du gaz se déplacent librement et subissent des collisions molécule/molécule ou molécule/paroi qui modifient sans cesse leurs trajectoires et leurs vitesses.

b Équilibre thermodynamique statistique

Rq : On s'intéresse à un fluide macroscopiquement au repos : $\overrightarrow{v_{G/\mathcal{R}}} = \overrightarrow{0}$.

α) La distribution (statistique) des vitesses est **stationnaire**.

β) La densité moléculaire n^* est **homogène**.

γ) La distribution des vitesses est **homogène**.

δ) La distribution des vitesses est **isotrope**.

→ Du fait du chaos moléculaire, toutes les directions de l'espace sont *équiprobables* pour \overrightarrow{v}_i :

Rq : ceci traduit le fait que le fluide est macroscopiquement au repos ($\overrightarrow{v_{G/\mathcal{R}}} = \overrightarrow{0}$).

c Vitesses caractéristiques

La moyenne du *vecteur* vitesse étant le vecteur nul, elle est sans intérêt pour caractériser l'agitation thermique.

◇ **Définition** : On introduit donc la **vitesse moyenne**, qui est la moyenne spatiale statistique de la *norme* du vecteur vitesse : $v_m = \overline{v}$, avec $v = \|\overrightarrow{v}\|$.

On travaillera aussi avec la **vitesse quadratique moyenne** :

$$v_q^2 = \overline{v^2} \Leftrightarrow v_q = \sqrt{\overline{v^2}}$$

Ordre de grandeur : pour un gaz, $v_m \lesssim v_q$ et $v_q \sim 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ dans les CNTP.¹

Rq : $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rightarrow \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2}$ d'après l'isotropie des vitesses (cf. §1.b.δ))

■ **Propriété** : D'après l'isotropie de la distribution des vitesses :

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

1. **CNTP** : Conditions Normales de Température et de Pression : $\theta = 0^\circ\text{C}$ ($T = 273,15 \text{ K}$) et $P = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). À ne pas confondre avec les **CATP** : Conditions Ambiantes de Température et de Pression : $\theta = 25^\circ\text{C}$ ($T = 298,15 \text{ K}$) et $P = 1 \text{ bar}$.

d Modèle du Gaz Parfait Monoatomique (GPM)

- (1) Les molécules (atomes) sont assimilées à des points matériels.
- (2) Il n'existe aucune interaction à distance entre molécules.

Commentaire du modèle :

- (1) → molécules sans volume : il s'agit d'un modèle, qui aura donc forcément des limites.
- (2) → les *seuls* chocs à considérer sont donc les chocs molécule/paroi.
- (2) → l'absence d'interaction entre molécule se traduit par $\mathcal{E}_{p,int} = 0$.

De plus, comme à l'équilibre thermodynamique statistique le centre de masse est au repos ($\overrightarrow{v_{G/R}} = \overrightarrow{0}$), cela revient à négliger les forces de pesanteur.

Enfin, dans le cadre du modèle du GPM, aucune force ne s'exerce sur les molécules en dehors des chocs avec les parois.

Rq : Un gaz réel très dilué vérifie le modèle du gaz parfait. Dans ce cas, la distance moyenne entre les molécules est suffisamment grande pour pouvoir négliger les forces intermoléculaires (leur portée étant de l'ordre de 10^{-10} m), les chocs entre les particules sont très rares et les forces de pesanteur sont négligeables. Le gaz parfait est donc un état limité idéal vers lequel tend un gaz réel lorsque sa densité particulaire n^* tend vers zéro.

III.2 Pression cinétique

a Définition

◇ **Définition :** Du fait du nombre considérable de collisions entre les molécules et la paroi pendant la durée de mesure du manomètre (temps de réponse), la pression P du gaz apparaît comme étant la force moyenne par unité de surface due aux chocs molécules/paroi.

b Calcul simplifié

On adopte le modèle simplifié suivant :

- (1) les vitesses de toutes les molécules ne sont orientées que selon $\pm\vec{e}_x$, $\pm\vec{e}_y$ et $\pm\vec{e}_z$, avec une norme égale à la vitesse quadratique moyenne v_q ;
- (2) la répartition de ces six directions est isotrope et, statistiquement, 1 molécule sur 6 se dirige suivant \vec{e}_x avec une vitesse $\vec{v} = v_q\vec{e}_x$;
- (3) les molécules sont enfermées dans un récipient parallélépipédique (de normale $\pm\vec{e}_x$, $\pm\vec{e}_y$ et $\pm\vec{e}_z$) dont chaque élément de paroi dS est une surface rigoureusement plane ;
- (4) les chocs molécules/paroi sont *élastiques*.

Rq : Lors d'un choc *élastique*, il y a conservation de l'énergie cinétique du système { molécule, élément de paroi dS } au sein duquel a lieu la collision, ici, ce qui a pour conséquences, la paroi étant fixe dans le référentiel d'étude, que le choc conserve la norme de la vitesse de la particule lorsqu'elle « rebondit » sur la paroi : $v_{\text{avant le choc}} = v_{\text{après le choc}} = v_q$.

Méthode : On travaille dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen, dans lequel le récipient est au repos. On fait un bilan, pendant une durée élémentaire dt , des interactions entre les molécules et un élément de surface dS de la paroi orienté vers l'extérieur par \vec{e}_x .

c Démonstration générale

• En fait :

(i) la paroi n'est pas plane à l'échelle microscopique ;

(ii) les chocs ne sont pas élastiques mais quelconques ; on peut les décomposer en 2 étapes :

- **adsorption** : la particule « incidente » vient se fixer sur la paroi avec un vecteur vitesse \vec{v} et elle reste « collée » sur la paroi pendant la durée τ d'une « collision » ;

- **désorption** : la particule « réfléchiée » quitte la paroi avec un vecteur vitesse \vec{v}' sans qu'il n'y ait de relation entre \vec{v} et \vec{v}' : l'adsorption et la désorption sont des phases indépendantes. **Rq** : Justification : un choc {point matériel-système complexe paroi} est différent d'un choc {point matériel-point matériel} ;

(iii) le capteur de pression (manomètre) a un temps de réponse $dt \gg \tau$. L'étude doit donc se faire sur la durée dt de mesure du manomètre et non sur la durée τ d'un choc.

Or, pendant dt :

- un très grand nombre de molécules arrivent sur la paroi,
- et un très grand nombre de molécules en repartent,
- le tout selon un équilibre thermodynamique statistique.

Cl : ainsi, pour le système $\{dS\}$: $d\vec{F}_{fluide \rightarrow paroi} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ avec : $d\vec{p} = d\vec{p}_a + d\vec{p}_d$

• $d\vec{p}_a \equiv$ variation de la quantité de mouvement de dS lors de la phase d'adsorption \equiv - quantité de mouvement incidente de toutes les particules qui sont adsorbées par dS entre t et $t + dt$.

• $d\vec{p}_d \equiv$ variation de la quantité de mouvement de dS lors de la phase de désorption \equiv - quantité de mouvement incidente de toutes les particules qui sont rejetées par dS entre t et $t + dt$.

• Considérons toutes les particules qui ont la vitesse \vec{v} à l'instant t .

Comme il n'y a pas d'interaction entre elles, elles conservent cette vitesse, à moins qu'elles ne rencontrent la paroi dS .

Les particules qui sont adsorbées par dS entre t et $t + dt$ sont contenues dans le cylindre de section dS et de génératrice $\vec{v} dt$.

(Ainsi, les particules M' , M'' et M''' ont toutes trois la vitesse \vec{v} entre t et $t + dt$, mais elles ne sont pas adsorbées par dS !)

• Appelons $dN_{a,\vec{v}}$ le nombre de particules adsorbées par dS entre t et $t + dt$ ayant la vitesse \vec{v} . Ce nombre s'exprime facilement en fonction du volume dV du cylindre et de la densité particulaire de particules ayant pour vitesse \vec{v} :

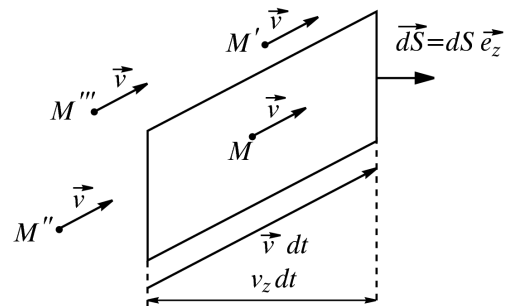
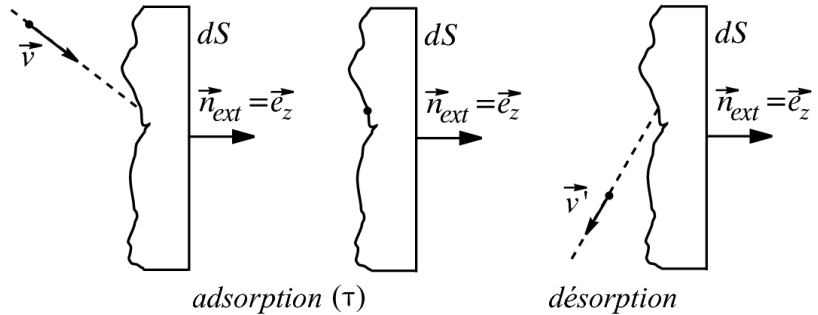
$$dN_{a,\vec{v}} = dV n_{\vec{v}}^* = (\vec{dS} \cdot \vec{v} dt) n_{\vec{v}}^* = n_{\vec{v}}^* v_z dt dS$$

avec $v_z > 0$ car il faut que les particules incidentes rencontrent dS orientée vers les $z > 0$!

→ d'où la variation de quantité de mouvement de la paroi due à l'adsorption des $dN_{a,\vec{v}}$ particules :

$d\vec{p}_{a/\vec{v}} = -(\text{variation de Qté de mvmt d'1 molécule de vitesse initiale } \vec{v} \text{ adsorbée par } dS) dN_{a,\vec{v}}$

$$d\vec{p}_{a/\vec{v}} = -(\vec{0} - m\vec{v}) dN_{a,\vec{v}} = m dt dS n_{\vec{v}}^* \vec{v} v_z$$



→ d'où la variation de Quantité de mouvement totale de la paroi associée à l'adsorption :

$$d\vec{p}_a = \sum_{\vec{v}/v_z > 0} d\vec{p}_{a/\vec{v}} = m dS dt \sum_{\vec{v}/v_z > 0} n_{\vec{v}}^* \vec{v} v_z$$

$$\text{Avec : } \sum_{\vec{v}/v_z > 0} n_{\vec{v}}^* \vec{v} v_z = \left(\sum_{\vec{v}/v_z > 0} n_{\vec{v}}^* v_z^2 \right) \vec{e}_z + \underbrace{\left(\sum_{\vec{v}/v_z > 0} n_{\vec{v}}^* v_x v_z \right)}_{(1)=0} \vec{e}_x + \underbrace{\left(\sum_{\vec{v}/v_z > 0} n_{\vec{v}}^* v_y v_z \right)}_{(2)=0} \vec{e}_y$$

On a (1) = 0 et (2) = 0 à cause de l'**isotropie des vitesses** , en effet :

- il y a autant de particules par unité de volume avec la vitesse (v_x, v_y, v_z) qu'avec la vitesse $(-v_x, v_y, v_z)$; ce qui se traduit par :

$$\forall (v_y, v_z) \quad n_{(v_x, v_y, v_z)}^* = n_{(-v_x, v_y, v_z)}^* \Rightarrow \overline{v_x v_z} = 0 \quad \text{et} \quad (1) = 0$$

- il y a autant de particules par unité de volume avec la vitesse (v_x, v_y, v_z) qu'avec la vitesse $(v_x, -v_y, v_z)$; ce qui se traduit par :

$$\forall (v_x, v_z) \quad n_{(v_x, v_y, v_z)}^* = n_{(v_x, -v_y, v_z)}^* \Rightarrow \overline{v_y v_z} = 0 \quad \text{et} \quad (2) = 0$$

De plus, toujours à cause de l'isotropie des vitesses qui permet de remarquer que :

$$\forall (v_x, v_y) \quad n_{(v_x, v_y, v_z)}^* = n_{(v_x, v_y, -v_z)}^*,$$

on peut écrire la somme qui reste sous la forme :

$$\begin{aligned} d\vec{p}_a &= \frac{1}{2} \left(\sum_{\vec{v}/v_z > 0} n_{\vec{v}}^* v_z^2 + \sum_{\vec{v}/v_z < 0} n_{\vec{v}}^* v_z^2 \right) \vec{e}_z = \frac{1}{2} \left(\sum_{\vec{v}} n_{\vec{v}}^* v_z^2 \right) \vec{e}_z = \frac{n^*}{2} \left(\frac{1}{n^*} \sum_{\vec{v}} n_{\vec{v}}^* v_z^2 \right) \vec{e}_z \\ &= \frac{n^*}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_{\vec{v}} N_{\vec{v}} v_z^2 \right) \vec{e}_z = \frac{n^*}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_{N_{\text{particules}}} v_z^2 \right) \vec{e}_z = \frac{n^*}{2} \overline{v_z^2} \vec{e}_z \end{aligned}$$

Or, du fait de l'isotropie des vitesses, on a établi : $\overline{v_z^2} = \frac{1}{3} v_q^2$; d'où :

$$d\vec{p}_a = \frac{n^*}{6} m dS dt v_q^2 \vec{e}_z$$

• Considérons, maintenant, toutes les particules émises par désorption entre t et $t + dt$ par la paroi dS avec la vitesse \vec{v}' .

Comme il n'y a pas d'interaction entre elles, elles conservent cette vitesse entre t et $t + dt$.

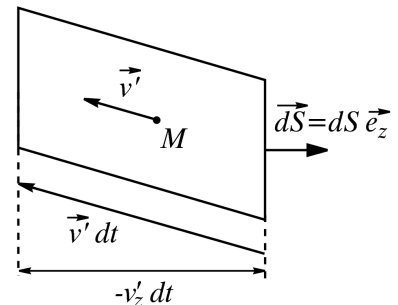
Ces particules émises par dS entre t et $t + dt$ sont contenues dans le cylindre de section dS et de génératrice $\vec{v}' dt$.

• Appelons $dN_{d, \vec{v}'}$ le nombre de particules émises par dS entre t

et $t + dt$ ayant la vitesse \vec{v}' . Ce nombre s'exprime facilement en fonction du volume dV du cylindre et de la densité particulaire de particules ayant pour vitesse \vec{v}' :

$$dN_{d, \vec{v}'} = dV n_{\vec{v}'}^* = (-d\vec{S} \cdot \vec{v}' dt) n_{\vec{v}'}^* = -n^* \vec{v}' \cdot \vec{v}' dt dS$$

avec $v'_z < 0$ car il faut que les particules venant de dS se déplacent vers les $z < 0$!



→ d'où la variation de quantité de mouvement de la paroi due à la désorption des $dN_{d, \vec{v}'}$ particules :

$$d\vec{p}_{d/\vec{v}'} = -(\text{variation de Qté de mvmt d'1 molécule de vitesse finale } \vec{v}' \text{ émise d}S) dN_{d,\vec{v}'} \vec{e}_z$$

$$d\vec{p}_{d/\vec{v}'} = -(m\vec{v}' - \vec{0}) dN_{d,\vec{v}'} = m dt dS n_{\vec{v}'}^* \vec{v}' v'_z$$

→ d'où la variation de Quantité de mouvement totale de la paroi associée à désorption :

$$d\vec{p}_d = \sum_{\vec{v}'/v'_z < 0} d\vec{p}_{d/\vec{v}'} = m dS dt \sum_{\vec{v}'/v'_z < 0} n_{\vec{v}'}^* \vec{v}' v'_z = \dots (\text{calcul identique au précédent}) \dots = \frac{n^*}{2} \overline{v'^2_z} \vec{e}_z$$

Avec : $\overline{v'^2_z} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} v_q^2$; car, comme il y a équilibre thermodynamique avec la paroi, il faut, que la distribution des vitesses soit la même avant et après le choc : la vitesse quadratique traduisant l'agitation thermique doit être la même avant et après le choc.

D'où :

$$d\vec{p}_d = \frac{n^*}{6} m dS dt v_q^2 \vec{e}_z$$

D'où la variation de quantité de mouvement de la paroi entre t et $t + dt$:

$$d\vec{p} = d\vec{p}_a + d\vec{p}_d = \frac{n^*}{3} m dS dt v_q^2 \vec{e}_z$$

D'où la force exercée par le fluide sur la paroi :

$$d\vec{F}_{\text{fluide} \rightarrow \text{paroi}} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{n^*}{3} m dS v_q^2 \vec{e}_z$$

Or, $d\vec{F} \equiv P dS \vec{n}_{ext} = P dS \vec{e}_z$, donc, finalement : $P = \frac{n^*}{3} m v_q^2$

Rq : certains auteurs notent la vitesse quadratique $u^* = v_q$.

Unités : l'unité SI internationale de pression est le *pascal* (Pa).

Deux unités couramment employées et une autre plus historique sont :

- le *bar* : $1 \text{ bar} \equiv 10^5 Pa$,
- l'*atmosphère* : $1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \cdot 10^5 Pa$ (On parle aussi de *pression 'normale'*.)
- le *millimètre de mercure* : $760 \text{ mmHg} \equiv 1 \text{ atm}$. (→ Cf Cours T2)

III.3 Température cinétique

◇ **Définition** : La **température cinétique** T d'un système est la variable d'état qui traduit le *degré d'agitation* des particules microscopiques de masse m qui le constituent.

→ la température cinétique d'un système en équilibre thermodynamique est donc une mesure de son énergie cinétique moyenne par molécule :

$$\langle e_k \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_t = \underbrace{\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_t}_{\text{Hypothèse ergodique}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \equiv \frac{1}{2} m v_q^2$$

■ **Théorème de l'équipartition de l'énergie (H.P.)** : Pour un système à l'équilibre thermique, à la température T , à chaque terme quadratique dans l'expression de l'énergie par particule correspond une contribution de $\frac{1}{2} k_B T$ dans l'énergie moyenne par particule.

• Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique (chaque particule ayant 3 degrés de liberté correspondant aux 3 directions de l'espace), le théorème de l'équipartition de l'énergie conduit à :

$$\langle e_k \rangle = \frac{1}{2} m v_q^2 = \underbrace{\frac{1}{2} m \overline{v_x^2}}_{\frac{1}{2} k_B T} + \underbrace{\frac{1}{2} m \overline{v_y^2}}_{\frac{1}{2} k_B T} + \underbrace{\frac{1}{2} m \overline{v_z^2}}_{\frac{1}{2} k_B T} = \frac{3}{2} k_B T$$

• Donc, pour un GPM : $\langle e_k \rangle_{\text{GPM}} = \frac{1}{2} m v_q^2 \equiv \frac{3}{2} k_B T$

Expression qui conduisant à celle de Température Cinétique pour un GPM :

$$T = \frac{m v_q^2}{3 k_B} \quad (\text{GPM}) \quad \text{où} \quad \begin{cases} T \text{ s'exprime en } \textit{kelvin} (K) \\ k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \text{ est la constante de Boltzmann} \end{cases}$$

Rq : Comme $\langle e_k \rangle = \frac{1}{2} m v_q^2 = \frac{3}{2} k_B T$ à l'équilibre thermique, on peut écrire : $v_q = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$.

Ordre de grandeur : À température ambiante ($T = 293 \text{ K} \simeq 20^\circ\text{C}$), on peut en déduire la vitesse quadratique moyenne d'un gaz réel dont le comportement est proche du modèle du GPM : l'hélium.

Dans l'application numérique, il faut prendre la masse de l'isotope majoritaire : $m \simeq 4m_p$ (2 protons + 2 neutrons).

$$\rightarrow v_q(\text{He}) \simeq 1,3 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

V.2 Équation d'état – modèle de Van der Waals

a Modèle de Van der Waals

• Dans un domaine limité de température et de pression, une forme approchée de l'équation d'état d'un gaz réel est fournie par l'équation de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad \text{pour } n \text{ moles de gaz réel}$$

$$\text{soit : } \left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \quad \text{pour 1 mole de gaz réel avec } V_m = \frac{V}{n}$$

• Les coefficients a et b , **qui dépendent du gaz**, sont à ajuster en fonction des domaines de pression et de température considérés mais aussi de la nature du gaz réel modélisé par ce modèle de Van der Waals.

Alors que $R \equiv \mathcal{N}_a k_B$, constante des GP, est appelée également **constante universelle des gaz**.

b Interprétation des coefficients de Van der Waals

α) **Interprétation de b** : (Posons $a = 0$)

L'équation d'état, avec $a = 0$, s'écrit : $P(V - nb) = nRT$.

Il apparaît que lorsque $T \rightarrow 0$, alors $V \rightarrow nb$ (2)

◇ **Définition** : On appelle nb le **covolume** ou covolume minimal. Le covolume représente le volume de n moles de molécules.

$$[b] = L^3 \cdot N^{-1} \quad \text{unité de } b : m^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad b > 0$$

En assimilant les molécules à des sphères de rayon r_0 , on a : $nb = n\mathcal{N}_a \frac{4}{3} \pi r_0^3$.

Interprétation : Le covolume a pour origine *la répulsion des nuages électroniques* des molécules qui empêchent une molécule de se trouver dans le volume occupé par une autre.

β) **Interprétation de a** : (Posons $b = 0$)

L'équation d'état, avec $b = 0$, s'écrit :

$$P + \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{nRT}{V} \longrightarrow P = \underbrace{\frac{nRT}{V}}_{\text{Pression cinétique}} + \underbrace{\frac{-n^2 a}{V^2}}_{\text{Pression moléculaire}} = P_k + P_m$$

P_m décrit l'attraction des molécules sous l'action des forces de VAN DER WAALS (3) qui a pour effet de diminuer la pression « ressentie » par une surface au contact du gaz.

Cette diminution se traduit par $P_m < 0$, ce qui impose un signe positif pour a :

◇ **Définition** : $P_m = -\frac{n^2 a}{V^2} < 0$ est appelée la **pression moléculaire**.

$$a > 0 \quad [a] = [P] \cdot L^6 \cdot N^{-2} \quad \text{unité de } a : Pa \cdot m^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

2. alors qu'alors $V \rightarrow 0$ pour un GP! ce qui n'est pas physiquement possible pour un gaz réel. Le modèle de VAN DER WAALS rejette l'hypothèse de particules ponctuelles.

3. Le modèle de VAN DER WAALS rejette l'hypothèse du modèle du GP qui postulait l'absence d'interaction entre molécules.

c Énergie interne d'un gaz de Van der Waals

$$U_{\text{VDW}} = \mathcal{E}_k^* + \mathcal{E}_{p,int}$$

- \mathcal{E}_k^* représente l'énergie cinétique barycentrique du gaz, c'est-à-dire son énergie interne s'il n'y avait aucune interaction entre les molécules : il s'agit donc de l'énergie interne du gaz parfait correspondant (de même atomicité que lui) à la température T considérée : $\mathcal{E}_k^* = U_{\text{GP}}(T)$.
- Les forces de Van der Waals entre molécules étant attractives⁴ $\rightarrow \mathcal{E}_{p,int} < 0$
- Construisons, avec a , une grandeur homogène à l'énergie potentielle $\mathcal{E}_{p,int}$ en se souvenant qu'une énergie potentielle est homogène au produit de la pression par le volume et en utilisant l'équation de VDW :

$$U_{\text{GPM}} = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} PV \rightarrow [PV] = [\mathcal{E}] = \left[\frac{n^2 a}{V} \right]$$

On pourra démontrer, en deuxième année, qu'effectivement $\mathcal{E}_{p,int} = -\frac{n^2 a}{V}$; et donc :

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

Rq : On retrouve que si $V \xrightarrow[n=cte]{T=cte} \infty$, alors les forces de VDW deviennent négligeable ($\mathcal{E}_{p,int} \rightarrow 0$), donc $U_{\text{VDW}} \rightarrow U_{\text{GP}}(T)$ ce qui correspond bien à $P \rightarrow 0$ (gaz dilué).

Les gaz (réels) polyatomiques et monoatomiques sont des *gaz parfaits* pour de *faibles valeurs de la pression*.

4. et également inversement proportionnelles à une puissance de la distance entre les molécules qui s'attirent.