

Système thermodynamique à l'équilibre

Partie 1 : système monophasé

Thermodynamique - Chap 1

MPSI 2

Aux Lazaristes

2025-2026

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Échelles microscopique, mésoscopique, et macroscopique. Libre parcours moyen.	Connaître l'ordre de grandeur de la constante d'Avogadro. Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.
État microscopique et état macroscopique.	Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.
Distribution des vitesses moléculaires d'un gaz (homogénéité et isotropie). Vitesse quadratique moyenne. Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique : $E_c = 3/2 k_B T$.	Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
Système thermodynamique.	Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression. Pression, température, volume, équation d'état. Grandeur extensive, grandeur intensive. Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique. Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température. Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
Énergie interne d'un système. Capacité thermique à volume constant dans le cas du gaz parfait.	Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température. Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.
Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable.	Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.
Approximation des phases condensées peu compressibles et peu dilatables.	Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.
Du gaz réel au gaz parfait.	Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.

Plan

1 La matière à différentes échelles : macroscopique et microscopique

- 1.1 Différentes phases de la matière
- 1.2 Échelles de description
- 1.3 Et en thermodynamique, on s'intéresse à quoi ?
- 1.4 Étude d'un gaz à l'échelle microscopique - Notions sur la théorie cinétique des gaz

2 Description thermodynamique d'un système

- 2.1 Définition du système
- 2.2 Grandeurs, variables, fonctions et équations d'état
- 2.3 Modèle pour une phase gazeuse : le gaz parfait
- 2.4 Compressibilité et dilatation (HP)
- 2.5 Modèle incompressible et indilatable pour une phase condensée

3 Équilibre thermodynamique

- 3.1 Équilibre d'un système
- 3.2 Équilibre thermodynamique local
- 3.3 Équilibre entre deux systèmes
- 3.4 Conditions d'équilibre

4 Énergie interne et capacité thermique à volume constant

- 4.1 Énergie interne
- 4.2 Capacité thermique à volume constant
- 4.3 Cas du gaz parfait
- 4.4 Cas d'un gaz de Van der Waals
- 4.5 Cas d'une phase condensée

Vérification des connaissances

	Connaissances
☐	Échelles microscopique, macroscopique et mésoscopique : définition, ordre de grandeur, notion de libre parcours moyen.
☐	Système thermodynamique : définition d'un système ouvert, fermé, isolé.
☐	Variables d'état d'un échantillon de corps pur dans une seule phase, à classer en 2 catégories : variables intensives et extensives.
☐	Conditions d'équilibre pour réaliser un équilibre thermodynamique.
☐	Modèle du gaz parfait : description, équation d'état.
☐	Modèle de la phase condensée : description, équation d'état.
☐	Volume molaire et volume massique : définition, ordre de grandeur pour un gaz, un liquide et un solide.
☐	Distribution des vitesses dans un gaz : propriétés, vitesse quadratique moyenne.
☐	Température cinétique : définition avec l'énergie cinétique.
☐	Pression cinétique : définition, démonstration de l'expression mathématique en fonction de la masse des particules, la vitesse quadratique moyenne et la densité particulaire.
☐	Énergie interne : définition, propriétés, cas d'un gaz parfait (expression pour un gaz monoatomique, loi de Joule), cas d'une phase condensée.
☐	Capacité thermique à volume constant : définition, signification physique, cas d'un gaz parfait (expression pour un gaz monoatomique, loi de Joule), cas d'une phase condensée.

	Capacités
☐	Calculer une pression (respectivement une température) à partir d'une condition d'équilibre mécanique (resp. thermique).
☐	Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.
☐	Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules d'un gaz à une température donnée.
☐	Calculer la variation d'énergie interne due à une variation de température pour un gaz parfait ou une phase condensée de capacité calorifique donnée.

Introduction

Richard Taillet dans son *Dictionnaire de la physique* définit la thermodynamique comme le « domaine de la physique s'intéressant à la distribution de l'énergie et à ses échanges dans les systèmes physiques. » C'est son émergence entre la fin du XVIII^e et le début du XIX^e siècle qui a permis la révolution industrielle, dont la « machine à vapeur » est emblématique. Aujourd'hui encore, le fonctionnement de multiples systèmes exploite les lois de la thermodynamique. On peut citer par exemple : le frigo, le moteur à explosion d'une voiture ou la production d'électricité dans une centrale thermique, nucléaire, géothermique ou à charbon.

1 La matière à différentes échelles : macroscopique et microscopique

1.1 Différentes phases de la matière

Dès l'école primaire, vous saviez que la matière pouvait exister sous trois états physiques (on peut parler aussi de phase) :

- l'état solide est un état condensé dans lequel la matière possède une forme propre
- l'état liquide est également un état condensé, mais très déformable : la matière n'a plus de forme propre et s'adapte à celle de son contenant
- l'état gazeux est un état dilué, dans lequel la matière occupe tout l'espace qui lui est accessible.

Dans les états liquide et gazeux, la matière peut s'écouler : on parle alors d'états fluides. Par ailleurs, la masse volumique d'un gaz est 1000 fois plus faible en ordre de grandeur, que celle d'un liquide ou d'un solide. Ces deux derniers états sont appelés « phases condensées ».

Quelques années plus tard, au collège, vous avez appris que la matière était faite d'atomes et de molécules. Les différents états de la matière sont associés à l'organisation des atomes et molécules qui la constituent :

- solide : molécules proches les unes des autres et ordonnées

- liquide : molécules proches les unes des autres mais désordonnées
- gaz : molécules éloignées et désordonnées.

Par la suite, au lycée, vous avez découvert la notion d'agitation thermique : même lorsque la matière nous semble immobile, les molécules qui la constituent sont en mouvement permanent. Les chocs entre molécules dans les liquides et les gaz leur donnent une trajectoire chaotique : c'est le mouvement brownien. Par ailleurs, nous avons déjà entamé la description de la cohésion de la matière en termes d'interactions entre molécules dans différents chapitres cette année.

Deux points de vue complémentaires sur la matière émergent donc :

- un point de vue continu où la matière est décrite par son comportement global
- un point de vue discontinu, également appelé discret, où la matière est vue comme la somme de ses constituants élémentaires.

1.2 Échelles de description

Discret ou continu ? L'échelle de longueur adéquate pour déterminer si l'un ou l'autre des points de vue est plus adapté à la modélisation d'une situation donnée est la distance a entre molécules.

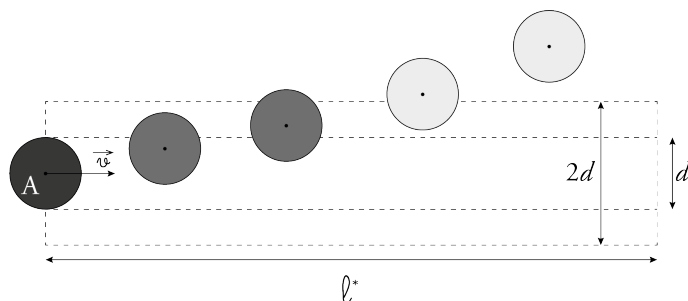
Ordre de grandeur : à pression et température « normales »

- Dans un liquide ou un solide (phase condensée) :
- Dans un gaz :

On définit aussi la notion de libre parcours moyen : il s'agit de la distance moyenne parcourue par une entité entre deux collisions. On le note en général ℓ^* . Il dépend à la fois de la distance moyenne entre molécules et de leur taille, mais est toujours du même ordre de grandeur que la distance entre molécules, en étant inférieur parce que les particules sont serrées les unes contre les autres.

L'ordre de grandeur du libre parcours moyen dans un gaz peut s'obtenir en assimilant les molécules du gaz comme des sphères de diamètre $d \simeq 3 \times 10^{-10}$ m. En se déplaçant sur une longueur ℓ^* , une molécule de gaz a en moyenne un choc avec une autre molécule. Or pour que ce choc ait lieu, il est nécessaire que le centre de la seconde molécule soit à l'intérieur d'un cylindre de diamètre $2d$ et de longueur ℓ^* . Il y a donc ainsi une molécule dans le volume $V = \pi d^2 \ell^*$.

Or le volume molaire d'un gaz aux conditions normales de température et de pression (CNTP : $T = 273$ K, $P = 10^5$ Pa) est $V_m \simeq 22$ L·mol $^{-1}$. On a donc :



Ordre de grandeur : Dans l'air à température et pression ambiantes la distance entre molécules est de l'ordre de 3×10^{-7} m et le libre parcours moyen de l'ordre de 10^{-7} m.

Échelles de description Plusieurs échelles de description de la matière sont alors définies par comparaison à la distance entre molécules a ou au libre parcours moyen ℓ^* . À notre échelle, tout échantillon de matière contient un très grand nombre de particules élémentaires (atomes ou molécules), nombre dont l'ordre de grandeur est donné par le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$.



On distingue trois échelles de longueurs :

- L'échelle est notre échelle, son ordre de grandeur est très supérieure à a ou ℓ^* . À cette échelle, la matière paraît continue.
- L'échelle est celle des particules élémentaires du système. À cette échelle, les longueurs sont de l'ordre de a et la matière est discontinue.
- L'échelle est une échelle intermédiaire, à la fois très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique. Un volume de taille contient un très grand nombre de particules. À cette échelle la matière apparaît encore comme continue.

Exemple : Le chauffage de votre chambre en hiver constitue un exemple de situation où une modélisation à l'échelle mésoscopique est intéressante. La température n'est pas uniforme dans tout le volume de la chambre : vous savez très bien qu'il fait plus chaud près du radiateur ! Une modélisation macroscopique ne permet donc pas de décrire comment se répartit la température dans la pièce. Cependant, il n'est pas non plus nécessaire de recourir à une modélisation microscopique et de décrire le mouvement de chaque molécule de l'air lorsqu'elle s'approche ou s'éloigne du radiateur. Une modélisation où la température est supposée uniforme dans chaque volume mésoscopique est la plus adaptée, et conduit à des résultats en excellent accord avec l'expérience.

1.3 Et en thermodynamique, on s'intéresse à quoi ?

Une description théorique complète d'un échantillon de matière à l'échelle microscopique supposerait la détermination des positions au cours de temps des N molécules de cet échantillon, soit de $3N$ coordonnées en fonction du temps avec N de l'ordre de 10^{23} . Ceci est impossible, même avec les ordinateurs les plus puissants.

Ordre de grandeur : Déterminer le nombre de molécules dans :

• un litre d'eau

• un litre d'air ($\rho_{\text{air}} = 1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)



Remarque : Ce moyennage est triple :

- moyenne spatial : c'est la discussion sur les échelles de longueur (voir ci-dessus)
- moyenne temporel : les échelles de temps macroscopiques sont beaucoup plus longues que les échelles de temps microscopiques, ainsi la fonte d'un glaçon prend beaucoup plus de temps que la durée qui sépare deux collisions successives de molécules d'air sur ce glaçon
- moyenne statistique : s'il n'y a pas de déplacement macroscopique de matière dû à l'agitation thermique, c'est parce qu'il y a autant de molécules se déplaçant à la vitesse $\vec{v}$ qu'à la vitesse $-\vec{v}$

Néanmoins, les propriétés thermodynamiques d'un système peuvent être reliées directement aux propriétés microscopiques de ses constituants : c'est le cadre de la théorie cinétique des gaz.

1.4 Étude d'un gaz à l'échelle microscopique - Notions sur la théorie cinétique des gaz

On se place dans ce paragraphe à l'échelle des particules microscopiques que l'on appellera « molécules ». On étudie alors un gaz de ces molécules, au repos à l'échelle macroscopique. On pose ensuite les hypothèses suivantes :

- c'est un gaz monoatomique constitué d'un grand nombre N de particules,
- le gaz est à l'équilibre de sorte que la répartition soit homogène et les variables le décrivant constantes dans le temps,
- les molécules ont un mouvement incessant dû à l'agitation thermique,
- les seules interactions sont des chocs particules-particules et des chocs particules-parois : ces chocs sont élastiques : la particule n'est pas absorbée.

1.4.1 Distribution des vitesses moléculaires

Les hypothèses précédentes permettent de dire que les vitesses des molécules de l'échantillon sont aléatoires et en s'intéressant à la distribution des vitesses, on a que :

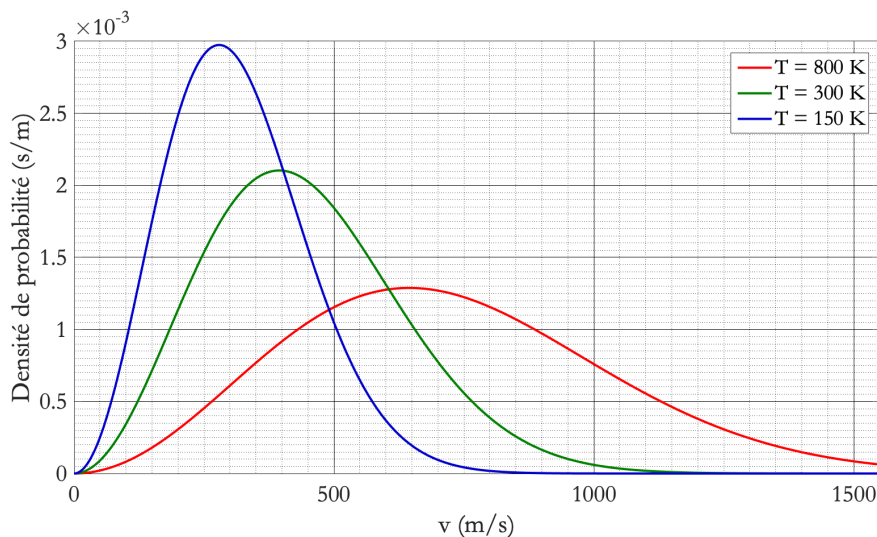
- ⇒ la distribution est homogène : la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse $\vec{v}$ est indépendante de sa position et elle est la même pour toutes les molécules.
- ⇒ la distribution est isotrope : la probabilité est la même pour deux vitesses de même norme mais de directions différentes (pas de directions privilégiées dans le gaz).

En 1860, le physicien écossais, James Maxwell (1831 - 1879) décrit donc la répartition statistique des vitesses des particules dans un gaz homogène à l'équilibre thermodynamique. Cette loi sera par la suite confirmée par Ludwig Boltzmann (1844 - 1906), un physicien autrichien, « père » de la physique statistique.

La loi de Maxwell-Boltzmann indique que pour un gaz constitué de N particules de masse m à la température T en équilibre, le nombre dN de molécules dont la norme de la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ est donné par l'expression suivante où $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann :

$$\frac{dN}{N} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

La figure ci-dessous représente cette distribution des vitesses pour du dioxygène à trois températures différentes :



De l'expression précédente, on montre alors que la norme de la vitesse la plus probable est : $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$.

1.4.2 Vitesse moyenne, vitesse quadratique moyenne

On a vu précédemment qu'en thermodynamique, on ne pouvait avoir accès qu'à des grandeurs moyennées sur le très grand nombre de particules d'un système.

Soit un ensemble de N particules et que, pour chacune d'entre elles, la grandeur G a la valeur G_i , la valeur moyenne $\langle G \rangle$ de G est définie par :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N G_i$$

Appliquons cette définition pour la calculer la vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$. En raison de l'isotropie de la distribution, on a

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$$

puisque'il y a autant de particules ayant la vitesse $\vec{v}$ que la vitesse opposée $-\vec{v}$. Par contre, les valeurs moyennes de la norme de la vitesse v et de la vitesse au carré ne sont pas nulles, puisqu'elles résultent de la somme de termes positifs. On définit une grandeur importante qui intervient dans la suite, la vitesse quadratique moyenne u qui est la racine carrée de la valeur moyenne du carré des vitesses :

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

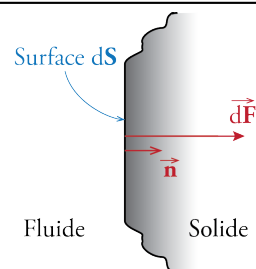
1.4.3 Pression

Définition et unité La pression mesure à l'échelle macroscopique l'effet des chocs des molécules en mouvement sur la paroi d'un récipient ou la membrane sensible d'un capteur de pression. Par leurs chocs, les molécules exercent une force sur la paroi. Cette force fluctue et on ne mesure, à l'échelle macroscopique, que sa valeur moyenne. Cette force est la force de pression. Elle est orthogonale à la surface, dirigée vers l'intérieur de la paroi et de norme proportionnelle à la surface.

Un fluide en contact avec une paroi solide plane de surface dS exerce sur celle-ci une force

.....

où P est la pression du fluide et $\vec{n}$ le vecteur orthogonal à la paroi dirigé vers l'intérieur de celle-ci. La pression se mesure en pascal, de symbole Pa : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.



Remarque : Le pascal est une unité assez petite. On utilise très souvent le bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$. Attention à ne pas oublier que l'unité SI est le pascal !

Expression de la pression cinétique Soit m^* la masse d'une molécule du gaz et $n^* = \frac{N}{V}$ la densité moléculaire, nombre de molécules par unité de volume. On repère le mouvement des particules du gaz en coordonnées cartésiennes tel que $\vec{u}_x$ soit dans la direction et le sens de $\vec{dS}$. On fait les hypothèses suivantes :

- Les molécules ont toutes une vitesse de norme égale à u (vitesse quadratique moyenne).
- Les molécules se déplacent uniquement dans la direction et le sens de l'un des six vecteurs $\vec{u}_x, -\vec{u}_x, \vec{u}_y, -\vec{u}_y, \vec{u}_z, -\vec{u}_z$.
- En raison de l'isotropie de la distribution, il y a donc $\frac{1}{6}$ des molécules qui se déplacent dans la direction et le sens de chacun des six vecteurs précédents.

On note $\vec{dF}$ la force exercée par les molécules du gaz sur l'élément de surface dS . Le PFD appliqué à cet élément de paroi permet de relier la variation de la quantité de mouvement de dS due aux chocs des particules pendant l'intervalle de temps dt :

$$\vec{dp}_{\text{paroi}} = \vec{dF} dt$$

Or d'après la 3^{ème} loi de Newton, la force exercée par les molécules sur la paroi est l'opposée de la force exercée par la paroi sur les molécules :

$$\vec{dp}_{\text{paroi}} = -\vec{dp}_{\text{molécules}}$$

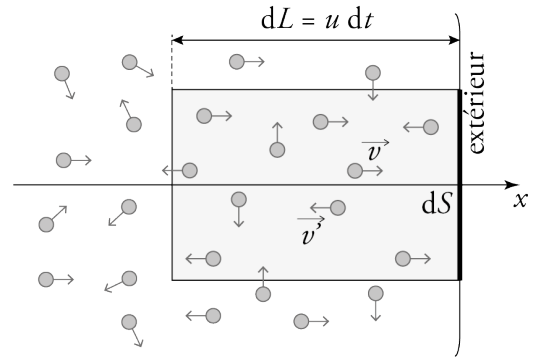
Pour déterminer l'expression de la force $\vec{dF}$, on va donc utiliser la variation de quantité de mouvement $\vec{dp}_{\text{molécules}}$

Une molécule rebondissant sur la paroi voit donc sa quantité de mouvement varier : avant le choc, la vitesse vaut $\vec{v} = u \vec{u}_x$ (seule possibilité pour qu'il y ait un choc) et après le choc, où elle repart avec une vitesse $\vec{v}' = -u \vec{u}_x$. La variation de la quantité de mouvement s'écrit donc :

$$\vec{dp}_{1 \text{ molécule}} = m^* (\vec{v}' - \vec{v}) = -2m^* u \vec{u}_x$$

Mais combien de molécules peuvent entrer en collision avec la paroi pendant l'intervalle de temps dt ? Il s'agit des molécules contenues dans le volume du cylindre de section dS et de hauteur $dL = u dt$, situé devant la surface dS . Ce volume contient $n^* dS u dt$ molécules dont seulement $1/6$ se dirigent vers la paroi. Le nombre de molécules entrant en collision avec dS pendant dt s'écrit donc :

$$dN = \frac{1}{6} n^* dS u dt$$



La variation de la quantité de mouvement des molécules rencontrant la surface dS pendant dt est donc :

$$\vec{dp}_{\text{molécules}} = dN \vec{dp}_{1 \text{ molécule}} = -dN 2m^* u \vec{u}_x$$

Soit

$$\vec{dp}_{\text{paroi}} = \frac{1}{3} n^* m^* u^2 dS dt \vec{u}_x$$

Puisque d'une part, $\vec{dp}_{\text{paroi}} = \vec{dF} dt$ et que, $\vec{dF} = P dS \vec{u}_x$ d'autre part, la pression est donc donnée par :

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

On retiendra que la pression est proportionnelle à la masse des molécules m^* , à la densité moléculaire n^* et à la vitesse quadratique moyenne u au carré. Cette dernière relation établit un lien entre une grandeur *macroscopique* : la pression P et une grandeur *microscopique* : la vitesse quadratique moyenne des molécules.

Remarque : Malgré le caractère simpliste du modèle précédent, il donne le bon préfacteur $1/3$ que l'on retrouverait par l'étude statistique complète. Il permet aussi d'étudier très facilement les problèmes de fuite à travers de très petites ouvertures.

1.4.4 Température

Définition La température est une grandeur mesurable à l'échelle macroscopique qui correspond à l'énergie cinétique qu'ont les particules microscopiques constituant la matière dans leur mouvement désordonné d'agitation thermique. Dans un gaz monoatomique, l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est

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

où $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann et T la température en kelvin (K).

La mesure de la température est fondée sur le postulat que deux systèmes en contact et en équilibre thermodynamique (voir ci-après) ont la même température. La température absolue T se définit à partir de la propriété des gaz d'avoir un comportement de gaz parfait lorsque la pression tend vers 0 (voir section suivante). Elle se mesure en kelvin, de symbole K. On utilise couramment les degrés Celsius, de symbole °C. Le lien entre la température T en kelvin et la température θ en degré Celsius est :

$$T = \theta + 273,15$$

Lien avec la vitesse quadratique moyenne L'énergie cinétique moyenne d'une molécule monoatomique, assimilable à un point matériel de masse m^* et de vitesse $\vec{v}$ est $E_c = \frac{1}{2}m^*v^2$. L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est donc :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}m^*\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m^*u^2$$

Or on a vu ci-dessus, que $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ On peut donc établir le lien entre vitesse quadratique moyenne et température :

$$u = \dots\dots\dots$$

Dans le cadre du programme, on admettra que cette relation est valable dans le cas d'un gaz de molécules polyatomiques.

Remarque : k_B , la constante de Boltzmann, R , la constante des gaz parfaits et $\mathcal{N}_A$, le nombre d'Avogadro sont reliés par l'expression $R = k_B \times \mathcal{N}_A = 8,31446261815324 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (valeur définitivement fixée depuis le 26^{ème} congrès du BIPM, nov. 2018). L'expression précédente peut donc aussi s'écrire :

$$u = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

où M est la masse molaire du gaz.

Les deux expressions précédentes sont très importantes. Elles montrent que la température est directement liée au mouvement des particules. Plus la température est grande, plus la vitesse quadratique moyenne est grande, donc plus les particules sont « agitées » : c'est ce qu'on appelle l'agitation thermique. Ainsi, les déplacements (et les chocs) des particules à l'échelle microscopique, qui sont un phénomène purement mécanique, sont ressentis à l'échelle macroscopique par l'intermédiaire d'une grandeur (la température) qui n'existe pas en mécanique. On peut calculer u dans le cas de deux gaz pour se rendre compte de l'ordre de grandeur important de cette vitesse à une température de 300 K. Évaluer ensuite le temps entre deux collisions puis la fréquence moyenne de collision.

• pour le dihydrogène H_2	• pour le dioxygène O_2
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Les vitesses des particules peuvent donc être très importantes. On rappelle que u est une moyenne, donc certaines particules sont plus rapides et d'autres plus lentes. Ces vitesses étant importantes, on peut penser que les particules parcourent des distances importantes ; mais attention, les chocs sont nombreux : ils permettent d'assurer la répartition des vitesses et l'homogénéisation de la température.

Remarque : Un résultat facile à retenir est que la vitesse quadratique moyenne est du même ordre de grandeur que la célérité du son dans le gaz.

2 Description thermodynamique d'un système

2.1 Définition du système

Exactement comme en mécanique, le système est la partie « intéressante » du dispositif à laquelle les principes de la thermodynamique seront appliqués. Choisir un système revient à faire un choix du type dedans/dehors. Ce qui n'est pas inclus dans le système est appelé l'extérieur. La réunion du système et de l'extérieur forme l'univers. La surface qui sépare le système de l'extérieur est appelé surface de contrôle. Cette surface peut être une surface matérielle ou une surface fictive.

Il est souvent utile de caractériser le système par les échanges réalisés avec l'extérieur, qui se font au travers de la surface de contrôle.



Un système est dit isolé

.....

Un système est dit ouvert

.....

Un système est dit fermé

.....

Exemples :

- Bouteille de plongée :
 - ↪ Système : gaz contenu dans la bouteille, la bouteille ne fait pas partie du système
 - ↪ Surface de contrôle : paroi intérieure de la bouteille, c'est une surface matérielle
 - ↪ Échanges d'énergie : système fermé lorsque la bouteille est fermée, système ouvert lorsque le plongeur l'utilise. Ce n'est jamais un système isolé car des transferts thermiques sont possibles au travers de la paroi de la bouteille.
- Thermos de café : À peu près identique, modélisable par un système isolé sur des durées pas trop longues, le but d'un thermos est d'empêcher les transferts thermiques.
- Turbine dans une conduite :
 - ↪ Système : fluide en écoulement dans la conduite se trouvant à l'intérieur de la surface délimitée par les pointillés.
 - ↪ Surface de contrôle : mi-matérielle (sur les parois de la conduite), mi-fictive (faces entrée et sortie).
 - ↪ Échanges d'énergie : système ouvert.

2.2 Grandeurs, variables, fonctions et équations d'état



On appelle grandeur d'état thermodynamique une grandeur physique qui caractérise l'état actuel du système.

2.2.1 Grandeurs extensives et intensives



Une grandeur d'état est dite si elle est proportionnelle à la masse (ou de façon équivalente à la quantité de matière) du système. Si elle n'en dépend pas, elle est dite

Ainsi, si le système est coupé en deux parties égales, une grandeur extensive est divisée par deux alors qu'une grandeur intensive n'est pas modifiée.

Exemples :

- Grandeurs extensives : masse m , quantité de matière n , volume V , etc...
- Grandeurs intensives : pression P , température T , masse volumique ρ , indice optique, concentration molaire, etc.



Une grandeur extensive caractérise l'ensemble du système alors qu'une grandeur intensive peut être définie localement, c'est-à-dire en tout point du système.

Cette propriété est assez intuitive : définir la température en un point n'a rien de surprenant, alors que vous pouvez vite vous rendre compte qu'invoquer le volume en un point n'a aucun sens. C'est sans doute moins intuitif concernant la masse volumique ou l'indice optique, mais le raisonnement est le même.

Remarque : La notion de masse d'un point matériel rencontrée en mécanique ne doit pas vous induire en erreur. La masse est bien une grandeur extensive, et la définir en un point n'a fondamentalement aucun sens : un point matériel n'est qu'un modèle bien utile où l'on néglige la taille d'un système.

Il est possible de construire des grandeurs intensives à partir de combinaisons de grandeurs extensives.



À toute grandeur d'état extensive X on associe

- la grandeur notée X_m et définie par $X = nX_m$
- la grandeur notée x et définie par $X = mx$

Ces notations X_m et x sont universelles et explicitement imposées dans le programme $\Rightarrow$ à mémoriser et à ne pas confondre.

Exemple :

- Volume massique $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$
- Volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$

Lien entre ces variables : $V = mv = nV_m = \frac{m}{M}V_m$ Et donc $V_m = Mv = \frac{M}{\rho}$

$\hookrightarrow$ Déterminer la masse volumique, le volume massique et le volume molaire de l'eau :

2.2.2 Distinction entre variable et fonction d'état

On pourrait imaginer que la description d'un système thermodynamique nécessiterait une grande quantité de grandeurs d'état. Or toute la puissance de la thermodynamique réside dans le fait que toutes ces grandeurs d'état ne sont pas nécessaires. C'est un des postulats de la thermodynamique.



Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes, qu'on appelle alors variables d'état, suffit à caractériser complètement le système. Les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées fonctions d'état.

Une conséquence du postulat précédent réside dans la définition d'une fonction d'état :



Une fonction d'état ne dépend que de l'état actuel du système (via les variables d'état), ce qui sous-entend qu'elle ne dépend pas du tout de la façon dont le système a été amené dans cet état.

Par ailleurs, ce postulat ne dit pas quelles sont les variables d'état à choisir, ni même leur nombre.



Pour un système donné, le nombre de variables d'état est fixé « par la physique », mais leur choix parmi les grandeurs d'état est arbitraire tant qu'elles sont indépendantes.

Exemple : variables d'état non-indépendantes : masse, volume, et masse volumique : si deux d'entre elles sont connues, alors la troisième se calcule directement.

Dans ce cours de thermodynamique, on se restreindra à des systèmes thermoélastiques, pour lesquels il y a **au maximum quatre** variables d'état, que sont la pression P , le volume V , la température T et la quantité de matière n (ou de façon équivalente la masse m). Ces grandeurs sont qualifiées de grandeurs d'état thermoélastiques.

Remarque : Cela exclut donc les systèmes électriquement chargés, pour qui la charge électrique q est une variable d'état, de même que les systèmes magnétiques, pour qui le moment magnétique $\vec{m}$ est une variable d'état.



.....

.....

.....

.....

2.3 Modèle pour une phase gazeuse : le gaz parfait

Sur le plan microscopique, on appelle gaz parfait un modèle théorique de gaz dans lequel les molécules n'interagissent pas les unes avec les autres autrement que par des chocs. Cela signifie donc que toutes les interactions à distance de Van der Waals sont négligées. Sur le plan macroscopique, un gaz parfait est un système thermoélastique décrit par une équation d'état.

2.3.1 Équation d'état



L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

- P la pression exprimée en pascal (Pa)
- V le volume exprimé en m^3
- n la quantité de matière exprimée en mol
- T la température exprimée en kelvin (K)
- R est la constante des gaz parfaits et telle que $R = \mathcal{N}_A k_B = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ où k_B est la constante de Boltzmann $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Cette formulation est dite formulation extensive car les deux membres de l'équation sont extensifs (produit d'une variable extensive par une variable intensive). On peut aussi l'écrire

$$PV_m = RT \quad \Longleftrightarrow \quad Pv = \frac{RT}{M} \quad \Longleftrightarrow \quad PM = \rho RT$$

↔ Déterminer la masse volumique, le volume massique et le volume molaire de l'air (composé de 80% de diazote et de 20% de dioxygène) dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) $T = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1,0133 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Lien avec la description cinétique Dans les paragraphes précédents, on a vu que la pression et la température cinétiques sont liées à la vitesse quadratique moyenne :

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

En combinant ces deux équations pour éliminer la vitesse quadratique moyenne, on a

$$P = \frac{1}{3} n^* m^* \frac{3k_B T}{m^*} = n^* k_B T \quad \Rightarrow \quad P = \frac{N k_B T}{V}$$

On retrouve ainsi la loi des gaz parfaits :

$$PV = n \mathcal{N}_A k_B T \quad \Rightarrow \quad PV = nRT$$

Grâce à cette relation, la température cinétique du gaz parfait, initialement définie à partir d'une grandeur microscopique inaccessible à la mesure (la vitesse d'agitation), peut désormais être mesurée à partir de la mesure du volume et de la pression du gaz parfait.

2.3.2 Validation expérimentale du modèle

La pertinence du modèle du gaz parfait se fonde sur des observations expérimentales : les premières observations du XVIII^e siècle ont conduit Avogadro à formuler l'équation d'état ci-dessus en 1811, qui a ensuite été testée pendant tout le XIX^e siècle. Aujourd'hui, l'écart au modèle du gaz parfait s'analyse dans le diagramme d'Amagat, introduit par Amagat au début du XX^e siècle.



On appelle isotherme d'Amagat d'un fluide thermoélastique une courbe représentant PV_m en fonction de P pour une température T donnée.

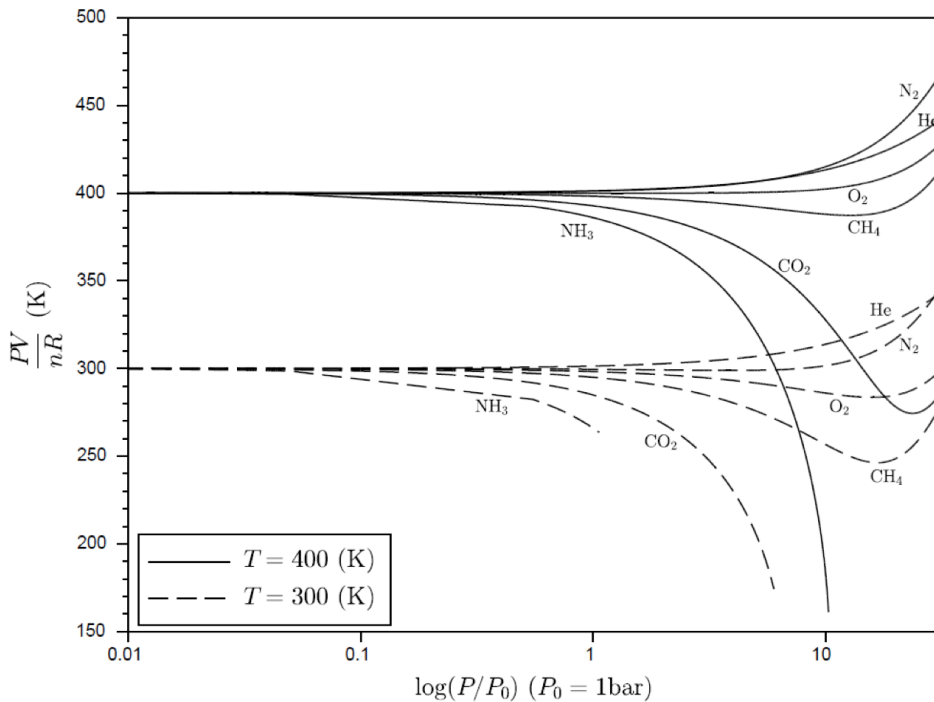


Diagramme d'Amagat (en échelle semilogarithmique) pour différents gaz. Tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits à faible pression. L'ordonnée est normalisée par R pour faire ressortir la dépendance en température.

D'après l'équation d'état, les courbes d'Amagat d'un gaz parfait sont des droites horizontales d'ordonnée dépendant de la température.

⇒ L'allure précise diffère d'un gaz à l'autre, mais toutes les courbes d'Amagat de différents gaz à même température se regroupent à basse pression.

.....

Remarque : Implicitement et sauf mention contraire dans les énoncés, les gaz sont toujours modélisés par des gaz parfaits.

2.3.3 Écart au gaz parfait : gaz réels, gaz de Van der Waals

Le gaz parfait modélise un gaz idéal sans interactions entre les particules. Vers 1873, le physicien néerlandais Van der Waals a proposé une autre équation d'état qui porte son nom. Il apparaît effectivement dans certaines conditions nécessaire de tenir compte des interactions entre particules : les interactions qui portent son nom : forces de Van der Waals.

Le gaz parfait étant représenté par une isotherme horizontale dans le diagramme d'Amagat, on observe que plus la pression augmente, plus l'écart entre les gaz réels et le modèle de gaz parfait s'accroît. Van der Waals a alors proposé une équation d'état permettant de corriger l'équation des gaz parfaits

.....

où a et b sont deux constantes positives, caractéristiques du gaz. Donnons une signification physique à ces deux constantes. En général, les termes correctifs $\frac{n^2 a}{V^2}$ et nb sont très faibles devant respectivement P et V . En les négligeant, on retrouve l'équation du gaz parfait.

La constante b est homogène à un volume molaire. Elle est appelée *covolume*. En négligeant l'autre terme correctif, on peut alors écrire

$$V - nb = \frac{nRT}{P}$$

Lorsque la pression augmente très fortement, le volume V tend alors vers nb . En modélisant les molécules de gaz comme des sphères dures (modèle très répandu en thermodynamique et en cristallographie), l'augmentation de la pression fait rapprocher les molécules jusqu'à ce qu'elles se touchent : nb représente donc le volume minimal occupé par les particules.

Le terme $\frac{n^2 a}{V^2}$, homogène à une pression, s'appelle *pression moléculaire*. Il est lié à l'existence d'une force attractive qui s'exerce entre les particules (les forces de Van der Waals). En effet, si on se place à une pression courante pour laquelle on peut négliger nb , alors on peut exprimer la pression :

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

Le premier terme correspond à la pression du gaz parfait. La pression du gaz est donc inférieure à celle d'un gaz parfait de même volume et de même température. Or c'est cette même pression que le gaz exerce sur l'enceinte qui l'entoure ; le gaz a ainsi moins tendance à « pousser » l'enceinte, cela signifie qu'il y a une force attractive entre les particules qui n'existe pas dans les gaz parfaits.

L'équation d'état de Van der Waals rend bien compte du comportement des gaz réels jusque dans l'état liquide à l'exception du dihydrogène et de l'hélium qui ont un comportement différent des autres gaz. Pour ces deux gaz, les molécules sont très petites, elles peuvent donc s'approcher très près les unes des autres et les interactions deviennent alors répulsives.

La tableau ci-dessous regroupe les valeurs de a et b pour quelques gaz réels :

Corps	a en $\text{L}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$	b en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Argon	1,363	0,03219
Ammoniac	4,224	0,0371
Hélium	0,03457	0,0237
Dioxygène	1,378	0,03183

Corps	a en $\text{L}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$	b en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
Diazote	1,408	0,03913
Dioxyde de carbone	3,640	0,04267
Dihydrogène	0,2476	0,02661
Eau	5,5729	0,031

Remarque : Les coefficients a et b de l'équation d'état d'un gaz de Van der Waals (corps pur) sont liés aux caractéristiques (T_c et P_c) du point critique (*cf.* fin du chapitre) selon les expressions suivantes :

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

2.4 Compressibilité et dilatation (HP)

Ce sont les coefficients accessibles à l'expérience et qui permettent d'établir l'équation d'état. En effet, le comportement d'un gaz constitué de n moles dépend des trois variables P , T et V . Pour étudier expérimentalement son comportement, il est plus aisé de fixer l'une des trois variables, et de s'intéresser à l'influence de l'une des deux autres sur la troisième. Quand on maintient une variable constante, celle-ci est notée en indice dans une dérivée partielle.

 La compressibilité d'un système décrit sa capacité à se déformer sous l'effet des changements de pression à température fixée.

On définit alors le coefficient de compressibilité isotherme (formule HP) : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

 La dilatabilité d'un système décrit sa capacité à se déformer sous l'effet des changements de température à pression fixée.

On définit alors le coefficient de dilatation isobare (formule HP) : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

↪ Vérifier que dans le cas du gaz parfait, on a $\chi_T = \frac{1}{P}$ et $\alpha = \frac{1}{T}$

2.5 Modèle incompressible et indilatable pour une phase condensée

On donnera une définition plus précise de la notion de phase dans la dernière section de ce chapitre. Pour l'instant, on peut considérer qu'il s'agit simplement d'un état physique.



Une phase condensée indilatable et incompressible est un modèle dans lequel ni la pression ni la température n'influe sur le volume. Son équation d'état s'écrit donc simplement :

$$V = nV_{m,0}$$

où $V_{m,0} = \text{cte}$ représente le volume molaire de la phase condensée, qui est donc une constante.

Remarque : Le modèle indilatable et incompressible est pertinent pour décrire le comportement d'une phase condensée, solide ou liquide, loin du point critique.

Exemple : Il faut connaître l'ordre de grandeur du volume molaire d'une phase condensée. On peut prendre comme point de repère l'exemple de l'eau dont la masse volumique dans les conditions normales est bien connue : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La masse molaire de l'eau étant $M_{\text{eau}} = 18 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, on peut en déduire :

3 Équilibre thermodynamique

Donner une définition ferme de l'équilibre thermodynamique sans recours à une théorie plus élaborée (la physique statistique) est loin d'être facile. Par conséquent, cette section donne davantage de caractérisations que de strictes définitions.

3.1 Équilibre d'un système

Tout système thermodynamique abandonné à lui-même tend vers un état d'équilibre dans lequel ses variables d'état ne changent plus.



.....
.....
.....

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

Contre-exemples :

- Un glaçon sorti du congélateur n'est pas à l'équilibre : la température n'est pas constante.
- Les murs d'une maison en hiver : comme la température extérieure n'est pas égale à la température dans la maison, la température n'est pas uniforme dans le mur et il y a un transfert thermique au travers du mur.

Remarque : Dans un système hors d'équilibre, les grandeurs d'état extensives sont toujours définies (parler du volume ou de la masse du mur a toujours un sens), mais pas forcément les grandeurs d'état intensives : parler de « la » température du mur ne veut rien dire.

3.2 Équilibre thermodynamique local

Il arrive qu'un système soumis à une contrainte externe atteigne un état stationnaire (c'est-à-dire invariable dans le temps) mais dans lequel un paramètre d'état intensif X n'est pas homogène (sa valeur dépend du point du système où on le mesure). Dans ce cas on ne peut pas attribuer une valeur à X pour l'ensemble du système. Il n'est donc pas un système à l'équilibre. Cependant on peut diviser le système en volumes mésoscopiques pour lesquels X a une valeur bien déterminée : il suffit que la taille des volumes mésoscopiques soit très inférieure à la distance caractéristique de variation de X . On peut ainsi définir la valeur de X autour du point M . Si chaque sous-système mésoscopique peut être considéré comme étant à l'équilibre, alors on dit qu'ils sont en équilibre thermodynamique local. On peut alors considérer le système global hors d'équilibre comme une réunion de systèmes thermodynamiques à l'équilibre.

3.3 Équilibre entre deux systèmes

 Deux systèmes sont dits en équilibre l'un avec l'autre si ils sont individuellement à l'équilibre et si les échanges d'énergie entre les deux systèmes sont terminés.

Exemple : De l'eau contenue dans un verre posé sur une table depuis longtemps est en équilibre thermodynamique avec l'air de la pièce. La température dans l'eau et dans l'air est la même, il n'y a donc pas de transfert thermique, et il n'y a pas plus d'échange d'énergie mécanique.

3.4 Conditions d'équilibre

L'équilibre thermodynamique d'un système implique que soient réalisées les trois conditions d'équilibre suivantes :

- la condition d'équilibre physico-chimique (ou équilibre de diffusion).
- la condition d'équilibre thermique
- la condition d'équilibre mécanique

3.4.1 Équilibre physico-chimique

 Un système est à l'équilibre physico-chimique si sa composition ne varie pas sous l'effet d'une transformation chimique ou physique.

Remarque : Les transformations physiques désignent, entre autres, les changements d'état, mais aussi les dissolutions, et plus généralement toutes les transformations qui ont lieu sans modification de la répartition des atomes entre les molécules. On reviendra sur ce qu'impose cet équilibre dans la dernière section de ce chapitre.

Remarque hors-programme : on dira que son potentiel chimique μ est uniforme et constant.

3.4.2 Équilibre thermique

 Un système est à l'équilibre thermique si sa température est uniforme et constante.

Il n'y a pas de transfert thermique entre deux systèmes en équilibre thermique l'un avec l'autre. Cela a donc pour conséquence :

 Deux systèmes en équilibre thermique ont

3.4.3 Équilibre mécanique

 Un système est à l'équilibre mécanique s'il n'y a pas de mouvement de matière à l'échelle du système.

Remarque : L'équilibre d'un système est défini à l'échelle macroscopique. Il y a toujours mouvement à l'échelle microscopique sous l'effet de l'agitation thermique.

Pour qu'un système puisse être en équilibre mécanique, il faut donc que la résultante des actions mécaniques sur les parties mobiles du système et sur la surface de contrôle soit nulle. Prenons un exemple : on considère une paroi mobile de surface S séparant deux gaz de pression P_1 et P_2 . Les forces appliquées sur la paroi mobile sont :



- La force exercée par le gaz à la pression P_1 : $P_1 S \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ où $\vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ est un vecteur unitaire dirigé du côté 1 vers le côté 2.
- La force de pression exercée par le gaz à la pression P_2 qui s'écrit $-P_2 S \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$.
- d'autres forces éventuelles (frottement, poids, etc...) dont la résultante suivant le vecteur $\vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ s'écrit $\vec{F} = F \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$

La condition d'équilibre mécanique de la paroi impose donc (PFD projeté sur $\vec{u}_{1 \rightarrow 2}$) :

$$P_1 S - P_2 S + F = 0$$

Si la paroi se déplace sans frottement et si aucune force autre que les forces de pression ne s'y applique, alors $F = 0$ et la condition d'équilibre impose l'égalité des pressions de part et d'autre :

$$P_1 = P_2$$

L'équilibre mécanique entre deux systèmes ne se traduit par l'égalité des pressions dans ces deux systèmes que si la paroi les séparant peut bouger totalement librement.

Remarque : La « paroi » en question peut être fictive, c'est en particulier le cas dans un système diphasé où la paroi correspond à l'interface entre les deux phases (cf partie 2).

4 Énergie interne et capacité thermique à volume constant

4.1 Énergie interne

On étudie un système thermodynamique Σ macroscopiquement au repos dans un référentiel donné, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique.

L'énergie interne U de Σ est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques de Σ . Elle comprend donc :

- l'énergie cinétique des particules microscopiques,
- l'énergie potentielle d'interaction de ces particules.

L'énergie interne se mesure en joules (J).

U est une fonction d'état du système : elle dépend des variables d'état T , P , V et n de Σ .

Propriété : L'énergie interne est une fonction d'état extensive : pour un échantillon de corps pur monophasé, elle est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est aussi additive : l'énergie interne d'un système Σ composé de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 s'écrit :

$$U_{\Sigma} = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$$

4.2 Capacité thermique à volume constant

À l'équilibre thermodynamique l'énergie interne U d'une masse donnée de gaz dépend, en général, à la fois de la température T et du volume V :

$$U = U(T, V)$$

Les variations de l'énergie interne avec T et V sont déterminées par les dérivées partielles : $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Dans le cas général, la petite variation dU de l'énergie interne s'écrit donc :

 On appelle capacité thermique à volume constant d'un système fermé la grandeur C_V telle que la petite variation dU de l'énergie interne du système lorsque la température varie de dT , le volume restant constant, est :

$$dU = C_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

C_V se mesure en joules par kelvin : $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

La capacité thermique à volume constant dépend *a priori* de la température. Ainsi, la variation (donc symbolisé par un Δ) d'énergie interne du système dans une transformation isochore (c'est-à-dire dans laquelle le volume du système reste constant) où la température passe de la valeur T_i à la valeur T_f est donnée par :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT$$



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

Pour un échantillon de corps pur, on peut donc définir :

- C_{V_m} la capacité thermique molaire à volume constant telle que

$$nC_{V_m} = C_V \quad C_{V_m} \text{ s'exprime alors en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- c_V la capacité thermique massique à volume constant telle que

$$mc_V = C_V \quad c_V \text{ s'exprime alors en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

4.3 Cas du gaz parfait

4.3.1 Gaz parfaits monoatomiques

Un gaz parfait monoatomique désigne un gaz dont « les molécules » sont réduites à des atomes (gaz nobles comme l'hélium ou le néon). On a montré que l'énergie cinétique moyenne par particules vaut $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$. L'énergie interne d'un échantillon de N particules d'un gaz parfait monoatomique est donc

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



L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est donnée par :

.....

En différenciant cette expression, c'est-à-dire en supposant que T varie de dT , alors U varie de dU telle que $dU = \frac{3}{2} n R dT$, la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique s'exprime donc par :

$$C_V = \frac{3}{2} n R$$

On en déduit aussi la forme molaire et massique

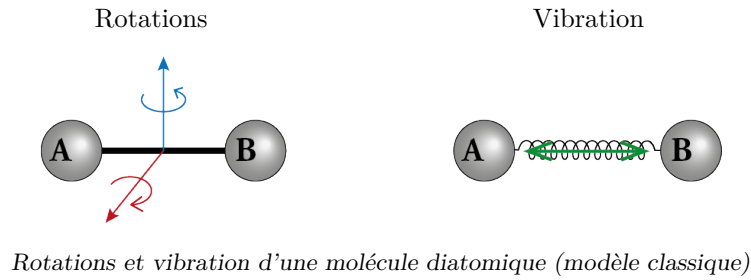
$$C_{V_m} = \frac{3}{2} R \quad \text{et} \quad c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$$

Tous les gaz parfaits monoatomiques ont donc la même capacité thermique molaire à volume constant : $C_{V_m} = 12,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4.3.2 Gaz parfaits polyatomiques

Tous les gaz parfaits ayant la même équation d'état, ils ont des propriétés thermoélastiques identiques. Par contre leurs propriétés énergétiques sont en général différentes. Tout d'abord, vu l'absence d'interactions intermoléculaires, l'énergie interne U ne dépend à nouveau que de la température T .

Par contre pour les gaz polyatomiques il faut considérer d'autres degrés de liberté que les 3 degrés de translation considérés pour les gaz monoatomiques. Les molécules polyatomiques (diatomiques A — B) possèdent des degrés de liberté de rotation et de vibration :



L'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est donnée aux températures usuelles par :

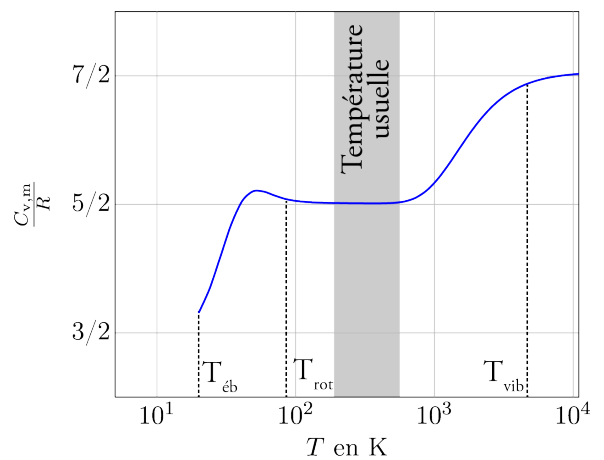
.....

Contrairement à ceux de translation, ces nouveaux degrés de liberté nécessitent une étude quantique, c'est-à-dire qu'il faut tenir compte de la quantification des énergies correspondantes.

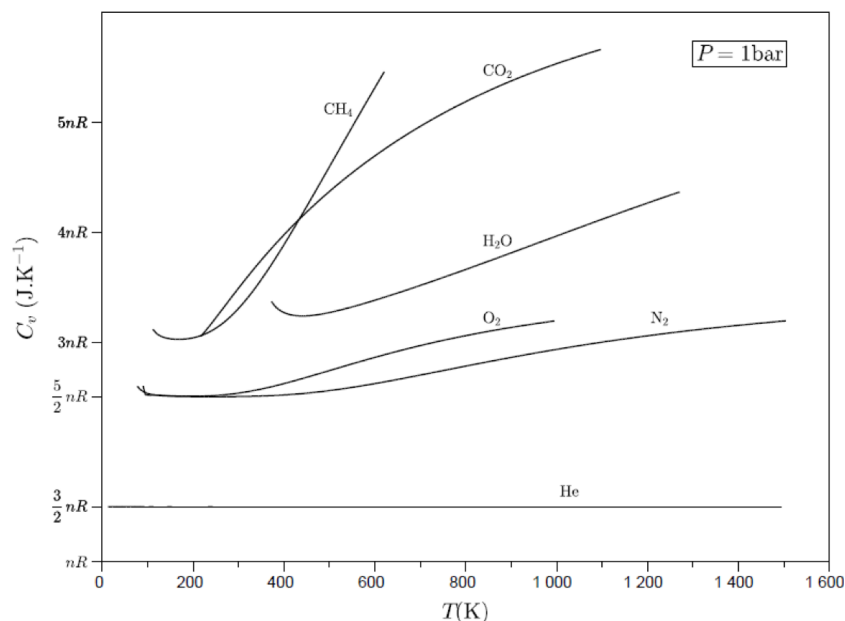
L'énergie interne d'un gaz polyatomique est supérieure à celle du gaz parfait monoatomique. (pour un même nombre de moles), précisément $C_{V_m} > \frac{3}{2}R$. La capacité thermique n'étant plus constante mais fonction (généralement croissante) de la température.

Par exemple, pour un gaz diatomique la capacité thermique C_{V_m} reste égale à $\frac{3}{2}R$ aux très basses températures ($T \ll T_{\text{rot}} = \frac{h^2}{2Ik_B}$ où I est le moment d'inertie de la molécule), puis elle « croît » avec T pour atteindre la valeur « habituelle » $C_{V_m} = \frac{5}{2}R$ à température ordinaire à cause des rotations des molécules.

Aux températures plus élevées C_{V_m} peut encore augmenter jusqu'à $C_{V_m} = \frac{7}{2}R$ à cause des vibrations des molécules ($T \gg T_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ où ω est la pulsation des vibrations de la molécule).



Évolution de la capacité thermique massique du dihydrogène deutéré avec la température.



Évolution de la capacité thermique de différents gaz avec la température.

4.3.3 Première loi de Joule



Un gaz suit la première loi de Joule lorsque son énergie interne molaire ne dépend que de la température. On peut donc écrire :

$$U_m = U_m(T)$$



Propriété : Les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule : leur énergie interne molaire ne dépend que de la température. En effet, on peut alors écrire (avec une dérivée droite)

$$C_{V_m} = \frac{dU_m}{dT}$$

Pour un gaz parfait monoatomique, C_{V_m} est donc une constante, indépendante de la température. On a alors

$$U_m(T) = C_{V_m}T + \text{constante}$$

Si la température de ce gaz varie de T_i à T_f alors la variation de l'énergie interne molaire ΔU_m , différence entre l'énergie interne molaire dans l'état final et dans l'état initial s'écrit alors :

$$\Delta U_m = C_{V_m}(T_f - T_i)$$

4.4 Cas d'un gaz de Van der Waals

Pour un gaz de Van der Waals, on montre que l'énergie interne s'exprime :

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

où U_{GP} est l'énergie interne du gaz parfait vers lequel « tend » le gaz de Van der Waals lorsque la pression diminue. Le second terme permet de tenir compte des interactions attractives à distance entre les molécules. Souvenez-vous du potentiel de Lennard-Jones !

4.5 Cas d'une phase condensée

Comme on l'a vu, les phases condensées (solide et liquide) sont quasiment incompressibles. Ainsi, le volume molaire V_m est une constante V_{m0} . L'énergie interne molaire U_m peut dépendre a priori de la température T et de la pression P . On admettra qu'une variation de pression est sans influence, non seulement sur le volume, mais aussi sur les autres propriétés thermodynamiques de la phase condensée incompressible, parmi lesquelles son énergie interne.



L'énergie interne d'une phase condensée (solide ou liquide) incompressible ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T)$$

La capacité thermique molaire à volume constant est donc

$$C_{V_m} = \frac{dU_m}{dT}$$

Remarque : La capacité thermique à volume constant d'une phase condensée n'a pas la même valeur que pour un gaz parfait, elle peut être beaucoup plus grande. Par exemple, il est bon de retenir la capacité thermique massique de l'eau :

$$c_{V,\text{eau}} = \dots\dots\dots$$

Attention toutefois, car l'eau est un liquide de capacité thermique particulièrement élevée.