

Du gaz parfait monoatomique aux phases condensées

Table des matières

1 De la mécanique à la thermodynamique	1
2 Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique GPM	2
2.1 Le modèle du GPM	2
2.2 Force exercée par un GPM sur un élément de paroi	2
2.3 Définition cinétique de la pression dans un GPM	2
2.4 Définition cinétique de la température d'un GPM	3
2.5 Équation d'état du GPM	3
2.6 Énergie interne du GPM	3
3 Les fluides réels	3
3.1 Généralisation des définitions	3
3.1.1 Pression	3
3.1.2 Température	4
3.1.3 Énergie interne	4
3.2 Les gaz réels	4
3.2.1 Le modèle du gaz parfait	4
3.2.2 Le modèle de Van der Waals	5
3.3 Dilatation et compressibilité d'un fluide	5
4 Les phases condensées : liquides et solides	5
5 Bilan	6

1 De la mécanique à la thermodynamique

Quelques exemples de questions auxquelles nous allons essayer de répondre en thermodynamique :

- Comment un **gaz** exerce une « pression » sur les parois du récipient qui le contient ?
- Pourquoi cette pression augmente avec la « température » ?

- Pourquoi les molécules d'air soumise à l'attraction terrestre ne tombent pas !
- Comment interpréter la poussée d'Archimède subit par un corps immergé dans un **liquide** ?
- Pourquoi lorsque deux **solides** à des températures différentes sont en contact, c'est le plus chaud qui se refroidit et le plus froid qui se réchauffe ?
- etc.

Les systèmes étudiés sont donc des gaz, des liquides, des solides, très souvent au repos

Nous sommes bien loin du point matériel étudié en mécanique

On pressent que les réponses à ces questions trouvent leur origine dans le comportement **microscopique** des constituants élémentaires de ces systèmes (atomes, molécules...). On pourrait alors considérer ces systèmes comme des ensembles de N points matériels

Nous avons résolu analytiquement le problème à deux corps ($N=2$); on démontre que pour $N > 2$, il n'y a plus de solution analytique

Or 1 m^3 d'air contient approximativement 10^{25} molécules! La résolution numérique d'un problème avec $N = 10^{25}$ est hors de portée même des plus gros ordinateurs

D'autre part la résolution d'un problème en mécanique classique repose sur la parfaite connaissance des conditions initiales, position et vitesse. Au niveau microscopique, il est fondamentalement impossible de connaître précisément à la fois la position et la vitesse. Indépendamment de la faisabilité des calculs, la démarche même qui consiste à étudier un système thermo comme un ensemble de N points matériels à l'aide de la mécanique classique est donc vouée à l'échec

Heureusement, à l'échelle **macroscopique**, ces systèmes peuvent être complètement décrits à l'équilibre par un petit nombre de paramètres, que nous appellerons **paramètre d'état**, tels que la pression ou la température. C'est donc le point de vue adopté par la thermodynamique (classique)

Suivant les cas, nous utiliserons une des grandeurs suivantes pour exprimer

mer le nombre d'entités élémentaires (atomes, molécules...) contenues dans un volume V d'un système thermodynamique :

N nombre total d'entités élémentaires

$n^* = \frac{N}{V}$ densité d'entités élémentaires appelée souvent densité particulaire ou moléculaire

$$n^* = 10^{25} \text{ m}^{-3} \text{ dans l'air}$$

$$n^* = 10^{28} \text{ m}^{-3} \text{ dans l'eau}$$

$n^* = \frac{N}{N_A}$ nombre de moles d'entités élémentaires

2 Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique GPM

2.1 Le modèle du GPM

Un gaz est monoatomique s'il est constitué d'atomes (ex. : gaz rares)

La plupart des gaz sont polyatomiques, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de molécules

Le modèle du GPM :

i) le GPM est constitué d'atomes identiques, ponctuels et sans interaction entre eux ce qui suppose que ces atomes ne subissent de chocs que sur la paroi du récipient qui les contient

ii) soit un élément de volume $d\tau$ petit à l'échelle macroscopique mais suffisamment grand à l'échelle microscopique pour contenir un grand nombre d'atomes ; soit $\{\mathbf{v}_i\}$ l'ensemble des vitesses des atomes de cet élément de volume :

- la répartition statistique des vitesses est la même à tout instant ; on dit qu'elle est **stationnaire** ; cette hypothèse traduit la notion d'équilibre thermodynamique ; dans toute la suite du chapitre, on se place à l'équilibre

thermo

- quel que soit l'élément de volume considéré, la répartition statistique des vitesses est identique ; on dit que la distribution des vitesses est **homogène**
- toutes les directions de l'espace sont équiprobables pour \mathbf{v}_i ; on dit que la distribution des vitesses est **isotrope** ; il en résulte que la moyenne est nulle ce qui traduit le repos du fluide à l'échelle macroscopique

2.2 Force exercée par un GPM sur un élément de paroi

(voir TD) Les atomes de masse m en percutant un élément de surface dS exerce une force normale à cet élément de surface

$$d\mathbf{F} = \frac{1}{3} mn^* \langle v^2 \rangle dS \mathbf{n}$$

où n^* est la densité particulaire et $\langle v^2 \rangle$ la moyenne des carrés des vitesses

2.3 Définition cinétique de la pression dans un GPM

On définit la pression p exercée par un GPM sur un élément de surface dS par

$$d\mathbf{F} = p dS \mathbf{n}$$

L'unité légale de pression est le **pascal** (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$$

on utilise aussi le **bar**

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Le calcul précédent implique

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

ou encore

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

où $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ est appelé **vitesse quadratique moyenne** qui donne un ordre de grandeur réaliste de la vitesse de la plupart des atomes du GPM

2.4 Définition cinétique de la température d'un GPM

On définit la température cinétique T d'un GPM *en équilibre thermodynamique* comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne par atome

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

où k_B est la **constante de Boltzmann**

$$k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

L'unité de température est le **kelvin** (K)

on utilise aussi la température Celsius t ($^{\circ}\text{C}$)

$$t = T - 273,15$$

La définition de la température permet de calculer la vitesse quadratique moyenne

$$v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

exemple : à température ambiante dans l'hélium $v^* = 1,3.10^3 \text{ m.s}^{-1}$

2.5 Équation d'état du GPM

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

$$p = n^*k_B T$$

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n\mathcal{N}_A}{V} \Rightarrow p = \frac{n\mathcal{N}_A}{V}k_B T$$

on obtient alors une relation liant pression, volume, nombre de mole et température appelée **équation d'état**

$$pV = nRT$$

avec $R = \mathcal{N}_A k_B$ appelé **constante des gaz parfaits**

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

2.6 Énergie interne du GPM

est égale à la somme des énergies cinétiques des atomes $U = \sum \frac{1}{2}mv^2 =$

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

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

ou encore $U = \frac{3}{2}n\mathcal{N}_A k_B T$

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

Comme son nom l'indique, l'énergie interne est une énergie et s'exprime en joule (J)

Il est remarquable que l'énergie interne du GPM qui dépend a priori des $3N$ paramètres microscopiques que sont les trois composantes des vecteurs-vitesse de ses N atomes, ne dépendent en définitive à l'équilibre thermodynamique que d'un seul paramètre d'état, la température. Plus généralement, une fonction ne dépendant à l'équilibre thermodynamique que d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant le système est appelée **fonction d'état**

3 Les fluides réels

3.1 Généralisation des définitions

3.1.1 Pression

Bien que nous l'ayons définie à partir de la force exercée par le GPM sur un élément de paroi, la pression est définie en tout point M d'un fluide. Nous admettrons que cette pression est égale à celle mesurée par un **manomètre** de très petite surface placé au point M

$$d\mathbf{F} = p dS \mathbf{n}$$

où $d\mathbf{F}$ serait la force normale exercée par le fluide sur la surface dS du mano

La pression atmosphérique moyenne vaut $1 \text{ atm} = 1013 \text{ hPa} = 1013 \text{ mbar}$
 Les pressions naturelles peuvent varier de presque zéro dans l'espace interstellaires à 10^{15} Pa au coeur des étoiles

3.1.2 Température

La température T d'un fluide en équilibre thermodynamique peut-être définie par référence à la température du GPM : c'est la température cinétique $T = \frac{pV}{nR}$ d'un volume imposé de GPM qui, mis au contact du fluide par une paroi rigide et fixe ne subit aucune évolution. On dit que le GPM et le fluide sont en équilibre thermique

En pratique, pour déterminer la température d'un système, on utilise un thermomètre : il s'agit d'un dispositif où une variable mesurable (volume d'un liquide, résistance électrique) varie de façon monotone avec la température et qui perturbe peu les systèmes avec lesquels on les met en équilibre thermique

Le thermomètre est étalonné par mise en contact avec des GPM à différentes températures

Les températures peuvent varier dans une large gamme :

$T = 10^{-3} \text{ K}$ très basse température atteinte en labo

$T = 1,5 \cdot 10^7 \text{ K}$ température au centre du Soleil

3.1.3 Énergie interne

Nous tenons maintenant compte des interactions entre les constituants du fluide, interactions que nous avons négligées dans le modèle du GPM

L'énergie interne U d'un fluide quelconque au repos est donc la somme des énergies cinétiques et de l'énergie potentielle d'interaction de ses constituants

L'énergie interne d'un fluide à l'équilibre thermodynamique dépend alors non seulement de la température mais aussi du volume

$$U(T, V)$$

La fonction d'état $U(T, V)$ peut-être décrite par ses dérivées partielles $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Nous utiliserons surtout la **capacité thermique à volume constant**

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

L'unité de capacité thermique est le joule par kelvin ($J.K^{-1}$)

On définit aussi la **capacité thermique molaire** à volume constant

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

On définit aussi la **capacité thermique massique** à volume constant

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

pour le GPM

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR$$

3.2 Les gaz réels

3.2.1 Le modèle du gaz parfait

On constate expérimentalement que dans la limite des faibles densités moléculaires (basses pressions ou hautes températures), les gaz réels tendent vers un comportement limite tel qu'à l'équilibre thermodynamique :

i) $pV = nRT$

ii) $U(T)$ avec $C_{Vm} > \frac{3}{2}R$

par exemple, pour un gaz diatomique comme le dioxygène, on a $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$

Ce comportement limite définit le **modèle du gaz parfait**

3.2.2 Le modèle de Van der Waals

Lorsque la densité moléculaire d'un gaz augmente, il n'est plus possible de négliger les interactions entre ses molécules

Le modèle de Van der Waals propose comme équation d'état

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

où a et b sont deux constantes positives

si $a = 0$ alors $p(V - nb) = nRT$ équation d'état d'un GP avec un volume plus petit ; tient compte de la répulsion à courte distance comme si une partie du volume était inaccessible

si $b = 0$ alors $p = \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2}$ équation d'état d'un GP avec une pression plus faible ; tient compte de l'attraction à grande distance

On peut montrer que

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

3.3 Dilatation et compressibilité d'un fluide

Lorsqu'on veut accéder expérimentalement à l'équation d'état d'un fluide, on fixe un des paramètres d'état et on étudie les variations d'un autre paramètre en fonction du troisième ; il n'est pas toujours possible de trouver une équation d'état satisfaisante, on regroupe alors les mesures dans des **tables thermodynamiques**

On peut par exemple étudier les variations du volume en fonction de la température à pression constante ; on définit le **coefficient de dilatation isobare**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Le coefficient de dilatation isobare α permet d'accéder à la variation relative de volume $\frac{\delta V}{V} = \alpha \delta T$ sous l'effet d'une petite variation de température δT à

pression constante

On peut aussi étudier les variations du volume en fonction de la pression à température constante ; on définit le **coefficient de compressibilité isotherme**

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Le coefficient de compressibilité isotherme χ_T permet d'accéder à la variation relative de volume $\frac{\delta V}{V} = -\chi_T \delta p$ sous l'effet d'une petite variation de pression δp à température constante

4 Les phases condensées : liquides et solides

La démarche adoptée pour les gaz réels consistant à corriger le modèle du GP est de moins en moins efficace lorsque la densité moléculaire augmente

Il y a donc a priori peu d'espoir d'obtenir une équation d'état et une expression de l'énergie interne explicite pour une phase condensée

Toutefois, comme les phases condensées sont peu dilatables ($\alpha \simeq 0$) et peu compressibles ($\chi_T \simeq 0$), il est souvent raisonnable de considérer que le volume V d'une phase condensée est constant ; c'est le **modèle du fluide incompressible**

Dans ces conditions, l'énergie interne qui dépend à l'équilibre thermodynamique a priori de la température et du volume peut-être considérée comme ne dépendant que de la température

$$U(T)$$

La donnée de C_V suffit alors pour calculer les variations de U

$$dU = C_V(T) dT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$$

si C_V constant dans l'intervalle de température considéré

5 Bilan

modèle du fluide	équation d'état	énergie interne
GPM	$pV = nRT$	$U = U(T) = \frac{3}{2}nRT$ $C_V = \frac{3}{2}nR$
GP	$pV = nRT$	$U = U(T) \quad C_V > \frac{3}{2}nR$ $dU = C_V(T)dT$
gaz de Van der Waals	$\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	$U = U_{GP}(T) - \frac{n^2a}{V}$ $dU = C_V(T) + \frac{n^2a}{V^2}dV$
fluide incompressible	$V = cte$	$dU = C_V(T)dT$