

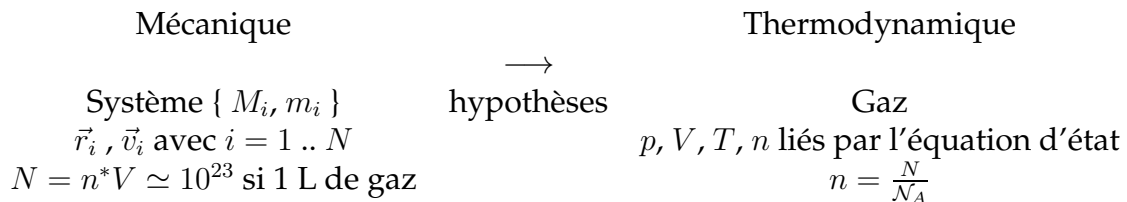
# T<sub>1</sub> De la mécanique à la thermodynamique

PCSI 2024 – 2025

**Remarque :** Attention aux unités. On utilise souvent les unités g, g/mol, L, °C, bar; mais les unités légales pour la masse, le volume, la température et la pression sont le **kg, m<sup>3</sup>, K, et Pa**

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

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



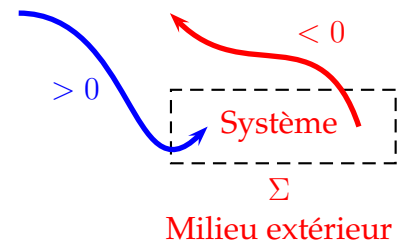
Restera ensuite à généraliser les résultats obtenus aux phases condensées.

## I Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique : GPM

### 1. Système thermodynamique

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

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



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

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

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

### Différentes catégories de systèmes

- Si il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur, le système est **ouvert**.  
Exemples : **tuyère d'avion, compresseur ...**
- Si il peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur, il est **fermé**.  
Exemples : **bouillotte fermée ...**
- Si il ne peut échanger ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur, il est **isolé**.  
Exemples : **bouteille thermos fermée, univers ...**

## 2. Paramètres d'état

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

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

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

**Définition :** Les paramètres qui s'ajoutent lorsque l'on réunit deux systèmes (c'est-à-dire tels que  $\text{Param}(S_1 \cup S_2) = \text{Param}(S_1) + \text{Param}(S_2)$ ) sont dits **extensifs**.

En particulier, ce sont des paramètres qui sont proportionnels à la quantité de matière (ou à la masse du système).

Exemples : **volume, masse, charge ...**

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

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

#### Remarques :

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

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

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

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

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

## 2.b. Quelques ordres de grandeur à connaître

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

## 3. Différentes échelles de modélisation

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

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

## 4. Premières hypothèses, pour simplifier les calculs.

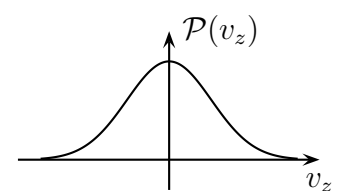
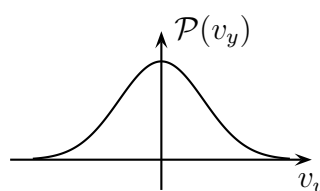
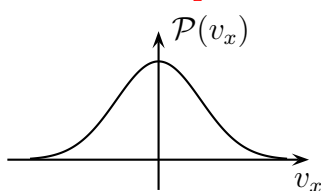
- On suppose que le gaz ne possède pas de mouvement d'ensemble dans le référentiel d'étude  $\mathcal{R}$  : repos macroscopique et si  $G$  est le centre d'inertie du système,

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

- Le système est à l'équilibre thermodynamique macroscopique.

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

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



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

Pour cela il faut :

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

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

## 5. Valeurs moyennes

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

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

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

**Définition :** on définit enfin

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

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

## 6. Libre parcours moyen

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

**Remarques :**

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

## 7. Hypothèses supplémentaires : modèle du GPM

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

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

## 8. Pression cinétique

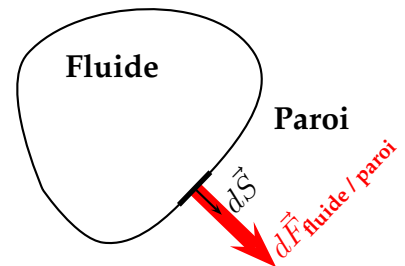
Plongé dans un fluide, le capteur d'un manomètre subit de l'ordre de 10<sup>10</sup> chocs par seconde et il mesure l'effet moyen des chocs des particules par unité de surface : la pression. **ANIMATION**

### Définition :

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

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

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

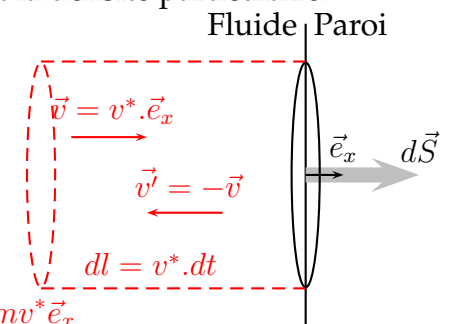


**Modèle simplifié avec choc frontal :** si on imagine un gaz hypothétique dans lequel toutes les particules ont la même vitesse en norme  $v^*$  et ne se déplacent que selon les trois directions de l'espace  $(Ox, Oy, Oz)$ .

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

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

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



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

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

Quel est le nombre  $dN$  de particule du système ?

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

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

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

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

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

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


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

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

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

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

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

 En déduire la pression du gaz.

D'après la 3<sup>e</sup> loi de Newton

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

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

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

## 9. Température cinétique

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



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

Par exemple, à une température  $T = 300 \text{ K}$  (soit  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pour l'hélium,  $m = \frac{M_{\text{He}}}{N_A} = 6,6.10^{-27} \text{ kg}$  et  $v^* = 1368 \text{ m.s}^{-1} = 1,4 \text{ km/s}$ .

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

## 10. Équation d'état du GPM

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

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

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

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

où  $R$  est la constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  (il faut penser à exprimer  $n$  en mole,  $p$  en Pa,  $V$  en  $\text{m}^3$  et  $T$  en K)

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

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

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

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

en posant  $R = \mathcal{N}_A k_B \simeq 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits, on retrouve ainsi la loi expérimentale et la température cinétique s'identifie à la température absolue (mesurable macroscopiquement).

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

## 11. Énergie interne du GPM

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

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

$$U = E_c = \sum_{i=1}^N E_{c,i} = N \langle e_c \rangle = n \mathcal{N}_A \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow U = \frac{3}{2} nRT$$

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

**Interprétation :** par isotropie de la distribution des vitesses,  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$  et  $v^{*2} = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$  et pour un atome,

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

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

## 12. Fonction d'état

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

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

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

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

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

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

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

**Attention,** on doit faire la différence entre la forme différentielle d'une fonction  $E_p(x, y)$  par exemple, notée  $dE_p$  et la variation infinitésimale d'une grandeur,  $W$  par exemple, quand  $x$  et  $y$  varient.

On note  $\delta W$  (travail élémentaire) cette dernière et non  $dW$  (forme différentielle de  $W(x, y)$ ) s'il n'existe pas de fonction mathématique  $W(x, y)$ .

## II Fluides réels

### 1. Généralisation des grandeurs thermodynamiques

**Pression :** l'expérience montre que tout fluide parfait (sans viscosité) exerce sur une surface  $d\vec{S}$  une force  $d\vec{F}$  colinéaire à  $d\vec{S}$ , orientée vers l'extérieur du fluide et de norme proportionnelle à  $dS$  :  $d\vec{F} = p d\vec{S}$ .

**Température :** la température d'un fluide au repos thermodynamique est définie par référence à la température d'un GPM avec lequel il est placé en équilibre thermique.

En pratique, on utilise un troisième corps : un thermomètre étalonné une fois pour toute à l'aide d'un GPM à différentes températures (utilisation du principe 0).

**Principe "zéro" de la thermodynamique :** si un système  $C$  est en équilibre thermique avec deux systèmes  $A$  et  $B$  séparément alors  $A$  et  $B$  se trouvent également en équilibre thermique entre eux.

$$T_A = T_C \text{ et } T_B = T_C \implies T_A = T_B$$



**Remarque :** L'unité légale de  $T$  est le Kelvin (K) mais on utilise aussi l'échelle Celsius définie par simple translation de l'échelle Kelvin ( $\theta$  (°C) =  $T(K) - 273,15$ ) et l'échelle Fahrenheit  $t$  (°F) =  $\frac{9}{5}\theta$  (°C) + 32 dans les pays anglo-saxons.

**Énergie interne :** l'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie cinétique propre de ses composants (énergie cinétique microscopique,  $E_c^*$ ) et de l'énergie potentielle d'interaction entre les composants (énergie de liaison dans un cristal par exemple) :

$$U = E_{c,micro} + E_{p,int}$$

Dans le cas général,  $U$  est une fonction d'état extensive qui peut dépendre de plusieurs paramètres. Par exemple, on peut donner  $U$  en fonction de  $T$  et  $V$  dans des tables thermodynamiques :  $U(T, V)$ .

Si  $T$  varie de  $dT$  et  $V$  de  $dV$ , alors  $U$  varie de

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V \cdot dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Pour un gaz quelconque,  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0$  et dépend du gaz (voir  $U_{VDW}$  en exercice).

**Remarque :** En fait, il n'est pas pertinent de tabuler  $U$  pour un système puisqu'il s'agit d'une grandeur extensive et qu'il faudrait donc la tabuler pour chaque quantité de matière. On tabulera donc plutôt  $u(T, V)$ , l'énergie interne massique ou alors  $U_m(T, V)$ , l'énergie interne molaire.

Pour nous cette année,  $C_v$  sera une constante et on pourra donc écrire (si les autres paramètres sont constants ou que l'énergie interne n'en dépend pas) :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v \Delta T$$

## 2. Phase condensée

On appelle phase condensée une phase dans laquelle les particules sont quasiment au contact.

Exemples : eau liquide, cuivre solide etc...

Ces phases sont en général

- peu compressible, c'est-à-dire leur volume varie peu lorsque l'on change la pression :  $-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \simeq 0$
- et peu dilatable, c'est-à-dire leur volume varie peu lorsque l'on change la température :  $\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \simeq 0$

**Energie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable :** Dans le cas où l'on fait l'approximation que la phase condensée considérée est incompressible et indilatable, le volume ne varie pas quelques soient les conditions appliquées au système .

L'énergie interne ne dépend plus que de la température :  $U(T)$  et il n'est plus nécessaire de préciser « à volume constant » :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \frac{dU}{dT} dT = C(T) dT$$

La donnée de  $C$  suffit alors pour déterminer les variations d'énergie interne. Pour nous cette année,  $C$  ne dépendra pas de  $T$  et on pourra alors écrire la relation sous forme intégrée :

**Variation d'énergie : Pour une phase condensée incompressible et indilatable (très important) :**

$$U_2 - U_1 = C(T_2 - T_1) \Leftrightarrow \Delta U = C\Delta T = mc\Delta T = nC_m\Delta T$$



**Remarques :**



- Pour l'eau  $c = \frac{C}{m} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  soit  $C_m \simeq 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- On utilise parfois comme unité la **calorie (cal)** qui a été défini historiquement comme l'énergie permettant d'élever la température d'un gramme d'eau de 1°C.  
On a donc la relation : 1 cal=4,18 J. (Les nutritionnistes disent parfois calorie alors qu'ils parlent de kilocalorie).

**Exercice :** Je souhaite faire un régime, ai-je plutôt intérêt à boire une verre d'eau fraîche ou de monter un étage à pieds?

$C = mc$ , donc  $\Delta U = mc\Delta T$

Un verre d'eau : 20 cL, soit 200 g d'où  $\Delta U = 200 \times 4,18 \times (37 - 17) \simeq 17 \text{ kJ}$

Pour monter de un étage,  $\Delta E_p = mg\Delta z = 70 \times 10 \times 3 \simeq 2,1 \text{ kJ}$

Il faudrait donc monter 8 étages pour avoir la même énergie (mais le rendement du corps humain n'est pas de 1 en fait!)

But de l'exercice, montrer que la capacité calorifique de l'eau est très importante

**3. Gaz réels**

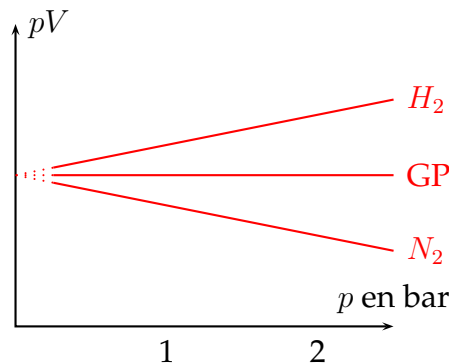
**Étude expérimentale :** si on trace expérimentalement  $pV$  en fonction de  $p$  en gardant  $T$  constante (diagramme d'Amagat).

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

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

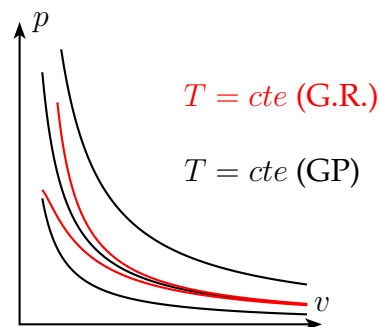
$GP = \lim_{p \rightarrow 0} G.R.$  Pour tout gaz,  $\lim_{p \rightarrow 0} PV_m = Cte = RT$

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



De même, pour un gaz parfait on a  $pV = nRT = \frac{m}{M}RT \Leftrightarrow p = \frac{RT}{Mv}$ . Les isothermes correspondent donc dans le diagramme de Clapeyron ( $P$  en fonction de  $v$ ) à **des hyperboles**.

Le gaz réel s'éloigne du gaz parfait lorsque  $p$  est « grand » ou  $v$  est petit. Réciproquement, le gaz parfait est une bonne approximation d'un gaz réel pour **les faibles pressions ou les grands volumes massiques**.



## Table des matières

### I Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique : GPM

1. Système thermodynamique
2. Paramètres d'état
  - 2.a. Paramètres d'états extensifs - Paramètres d'états intensifs
  - 2.b. Quelques ordres de grandeur à connaître
3. Différentes échelles de modélisation
4. Premières hypothèses, pour simplifier les calculs.
5. Valeurs moyennes
6. Libre parcours moyen
7. Hypothèses supplémentaires : modèle du GPM
8. Pression cinétique
9. Température cinétique
10. Équation d'état du GPM
11. Énergie interne du GPM
12. Fonction d'état

### II Fluides réels

1. Généralisation des grandeurs thermodynamiques
2. Phase condensée
3. Gaz réels