

Chapitre 0

Equilibre thermodynamique

La **thermodynamique** est

Cette définition très générale montre l'importance de ce domaine des sciences physiques qui étudie en particulier les transferts thermiques (échanges de chaleur), l'influence de la pression et de la température sur les systèmes à grand nombre de particules.

Collège (cycle 4)

- Conservation de la masse, variation de volume. Masse volumique $m = \rho V$.

Seconde

- Identifier le sens du transfert thermique, le relier aux termes exoth. ou endothermique.


Première (spé)

- Utiliser le volume molaire d'un gaz pour déterminer une quantité de matière.
- Grandeurs macroscopiques d'un fluide : masse volumique, pression, température.
- Modèle de comportement d'un gaz : loi de Mariotte.
- Actions exercées par un fluide sur une surface : **forces pressantes**.
- Exploiter la relation $F = PS$ pour déterminer la force pressante sur une surface plane.

Terminale (spé)

- Masse volumique, température thermodynamique, pression.
- Modèle du **gaz parfait**.
- Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.
- Identifier quelques limites du modèle du gaz parfait.

Grandeurs principales :

Grandeur physique	Symbole	Unité	Dimension	Appareil de mesure
volume			L^3	
volume molaire	V_m		$L^3 N^{-1}$	
volume massique	v		$L^3 M^{-1}$	
volume infinitésimale			L^3	
travail infinitésimal	δW			
pression			$ML^{-1}T^{-2}$	
température			Θ	

S.I. : T : temps, L : longueur, M : masse, I : intensité, Θ : température, N : quantité de matière

MATHS

- Différentielles, intégrales, vecteurs, probabilités.

I. Grandeurs thermodynamiques

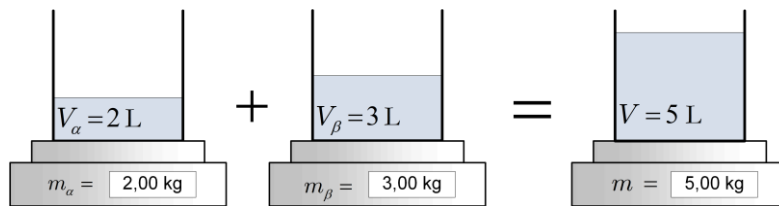
Un système thermodynamique est une partie de l'espace, un volume dont on étudie les transformations Si le volume est indépendant de ce qui se trouve à l'intérieur alors on parle de **volume de contrôle** en mécanique des fluides.

A. Le volume

Grandeur physique	Symbole	Unités et multiples	Objets associés
longueur, distance	x, y, z, l, d, h	1 dm = m = mm	1D :,
surface, aire	S, A	1 dm ² = m ² = mm ²	2D : carré, disque, sphère
volume, capacité	V	1 L = m ³ = mm ³ (1 L = 1 dm ³)	3D :,

Le volume V , la surface S , la masse m , la quantité de matière n , le nombre de particules N , la charge q et l'énergie E sont des grandeurs, car Plus le système est grand, plus la valeur de la grandeur est

En général, ces grandeurs sont aussi,



Le volume d'un système est égal à la somme des volumes de ses sous-systèmes :

$$V = V_\alpha + V_\beta. \text{ C'est vrai pour les masses : } m = m_\alpha + m_\beta \text{ et pour le nb de moles : } n = n_\alpha + n_\beta.$$

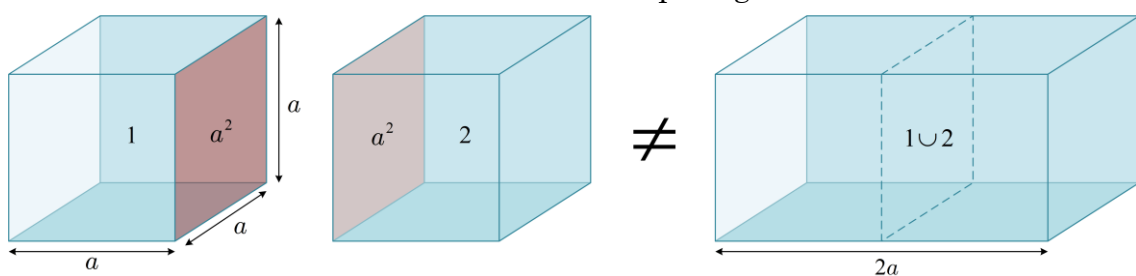
Mais ce n'est pas toujours vrai : une grandeur n'est pas toujours

Volume : 1 L d'eau + 1 L d'éthanol pur = L de mélange eau/alcool donc $V \neq V_\alpha + V_\beta$.

Masse : La masse d'un atome est inférieure à la somme des masses de ses constituants :

$$m_{\text{atome}} = \text{(2^{nde}, 1^{ère} ES, Term spé), } m \neq \sum_i m_i.$$

Surface : La surface de la réunion de 2 cubes n'est pas égale à la somme de leurs surfaces.



$$S_1 = S_2 = \dots, S_{1 \cup 2} = \dots \text{ donc } S_{1 \cup 2} \neq S_1 + S_2$$

B . La température

Ordres de grandeur :

Moyenne sur Terre : $\theta = \dots^\circ C$, Corps humain : $\theta = \dots^\circ C$, Surface du Soleil : $T = \dots K$,

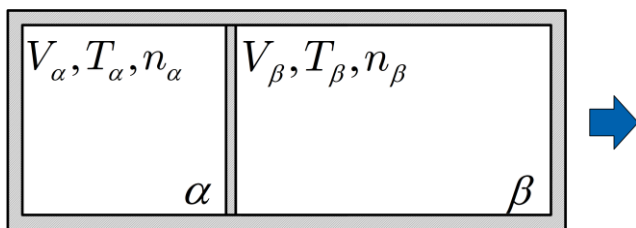
Espace interstellaire : $\theta = -\dots^\circ C, T = \dots K$, Zéro absolu : $\theta = \dots^\circ C, T = 0 K$.

Retrouver la relation pour passer des °C aux degrés Kelvin :

=	\Rightarrow	("T en K est plus grand que θ en °C")
---	---------------	--

Soit un système isolé fait de 2 sous-systèmes α et β isolés au départ.

Si on mélange 1 L d'air à 10°C à pression atmosphérique et 1 L d'air à 30°C à pression atmosphérique alors on obtient 2 L d'air à°C (et non°C) à pression atmosphérique.



Les températures ne s'ajoutent pas mais

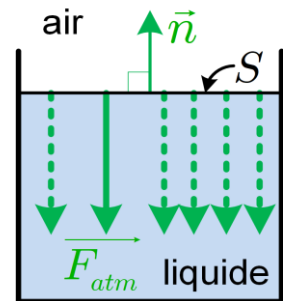
La température ne dépend pas de la taille du système, c'est une grandeur

C . La pression

La pression est une force surfacique : $P_{ext} = \frac{F_P}{S} \Leftrightarrow F_P = P_{ext} S$

où S est la surface sur laquelle s'applique la pression.

Cette relation ne donne que la du **vecteur-force de pression**. La pression s'exprime en Pa (Pascal).



pression = contrainte normale sur une surface

1 Pascal vaut 1 et =

A l'échelle **microscopique**, la pression intérieure d'un système résulte des chocs des particules entre elles et sur les parois d'un système. Plus les chocs sont nombreux et plus la pression sera grande. La pression atmosphérique vaut : $P_{atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \dots \text{ bar}$.

Les chocs d'un fluide sur une surface **plane** S imposent une force de pression qui s'écrit :

où \vec{n} est le vecteur de la surface

norme de \vec{n} : $\|\vec{n}\| = \dots$ (vecteur unitaire), direction de \vec{n} : (vecteur normal), sens de \vec{n} : dirigé ou vers la cause (vecteur sortant).

Sagredo : On peut calculer le “poids de l’atmosphère” noté \overline{P}_{air} et en déduire la masse équivalente m d’air qui s’appuie sur nos têtes sachant que la surface moyenne du corps humain vaut $S = 1,7 \text{ m}^2$. On commence par considérer la force de pression atmosphérique \overline{F}_{atm} comme un poids : $\overline{F}_{atm} = \overline{P}_{air} \Rightarrow$

Donc Un éléphant d’Afrique pèse 6 tonnes.

La pression atmosphérique est équivalente au poids sur nos têtes...

1. Etude d’une soupape de sécurité

Objectif : Déterminer la surpression $\Delta P = P_{lim} - P_0$ à partir de laquelle se déclenche la soupape de sécurité d’un autocuiseur pour libérer la vapeur d’eau.

[Soupape autocuiseur.mp4](#)

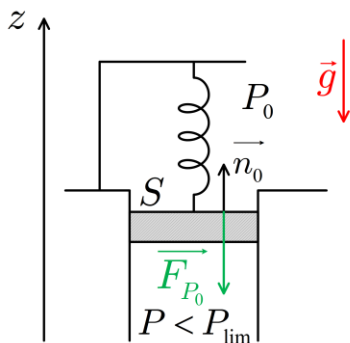
Système mécanique : (piston)

Système thermodynamique :

Référentiel : terrestre supposé galiléen (plaque chauffante)

Repère : $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ avec Oz axe vertical dirigé vers le haut

Pourquoi ça siffle, pourquoi ça tourne ?



Modèle de la soupape

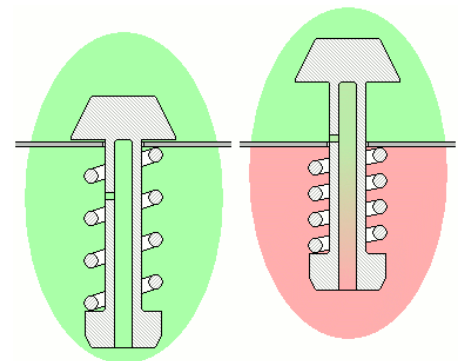


Schéma de principe (plus réaliste)

La soupape peut être modélisée par une masse m au bout d’un ressort de raideur k . Lorsque la pression est suffisamment grande, le système se soulève laissant passer la vapeur d’eau afin de rétablir une pression normale dans l’autocuiseur.

Bilan des forces :

On néglige tout frottement et toute poussée d’Archimède.

- *Le poids* :
- *La force de rappel* : où l_0 est la longueur à vide du ressort (le signe + vient du fait que l’axe Oz est dirigé dans le sens de la).
- *Les deux forces de pression extérieures au système* :

et

On ne s'intéresse pas au mouvement de la soupape mais bien à la surpression ΔP .

On suppose qu'il y a à chaque instant *i.e.* on peut appliquer le sur le système mécanique, le piston, à chaque instant :

...

Soit P_{lim} la pression limite de la position du ressort Δl_{lim} où la vapeur se met à sortir :

...

La surpression vaudra alors

$\Delta P =$

Ordre de grandeur :

Relation entre les unités de pression : $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$

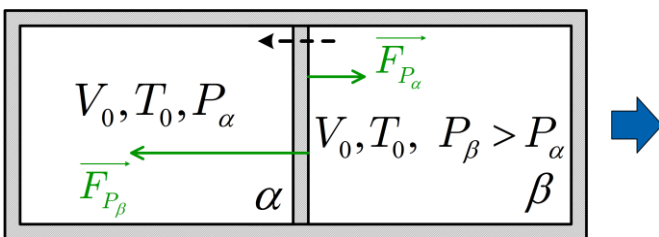
$P_0 \approx 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $m = 50 \text{ g}$, $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, $k = 115 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\Delta l_{lim} = l_{lim} - l_0 = -1 \text{ cm}$, $S = 20 \text{ mm}^2$.

On trouve une surpression de Pa soit bar. Lorsque la pression se rapproche du double de la valeur atmosphérique (..... bar), la soupape se déclenche. Dans les soupapes actuelles, il est possible de régler cette pression limite P_{lim} avec la valeur de Δl_{lim} .

2. Intensivité de la pression

On considère un système isolé fait de 2 sous-systèmes α et β isolés et de même volume.

Lorsqu'un système n'est soumis qu'à des forces de pression, l'..... est atteint lorsque ces forces deviennent égales et opposées :



En considérant une paroi **mobile** entre les 2 sous-systèmes, des forces de pression égales et opposées correspondent à l'égalité des donc dans l'état final : ... = ... = ...

La pression est donc une grandeur tout comme la température.

⚠ Beaucoup de systèmes ne sont pas soumis qu'aux forces de pression. *Exemples :*

- le piston de la soupape soumis aux forces de pression +
- le ballon gonflable soumis aux forces de pression + tension superficielle du plastique

Dans un ballon gonflable ou une bulle de savon, la pression intérieure est à la pression extérieure atmosphérique car l'équilibre mécanique doit tenir compte de la tension superficielle de la surface du ballon ou de la bulle, c'est une loi de Laplace.

D . Les systèmes thermodynamiques

Les variables (P, V, T, N) permettent de définir

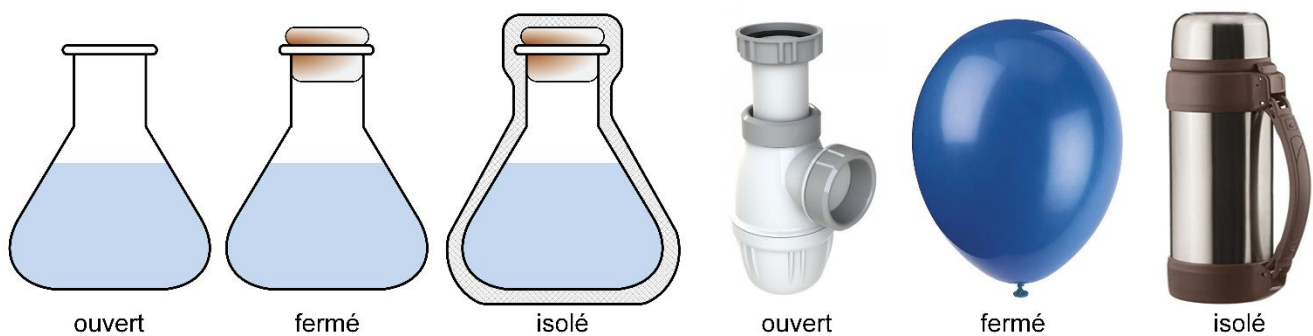
En général, l'étude porte sur ce qui se passe à l'**intérieur** du système. Tout ce qui n'est pas dans le système est appelé (forces, pression, etc...).

1 . Qualificatifs des systèmes

Un système qui avec l'extérieur est un système **isolé**.

Un système qui est un système **fermé**.

Un système qui avec l'extérieur est un système **ouvert**.



système	isolé	fermé	ouvert
échange d'énergie			
échange de matière			

2 . Limites d'un système

Le passage de matière ou d'énergie entre le système et l'extérieur dépend des limites du système *i.e.* des **parois du système**. Il est important de savoir jusqu'où s'étend le système.

Salviati : Selon le choix du système, les parois peuvent être réelles (le plastique du ballon gonflable) ou non (volume d'air quelconque dans une pièce). Les parois peuvent faire partie du système (on les compte pour la masse totale, le volume total) ou non.

paroi...			perméable
laisse passer	le travail W_{pr}	la chaleur Q	la matière Δn
exemples	piston	marmite, ballon, ...	peau, siphon
paroi...			impermeable
conséquence			$\Delta n = 0$
exemples	réipient	thermos	

W_{pr} est le travail des forces de pression, Q le transfert thermique.

Δn est la variation de la quantité de matière lors d'une transformation.

Salviati : Une paroi qui échange de l'énergie mais pas de matière est dite diathermane mais on trouve aussi **diathermique** ou diatherme (avec beaucoup plus de résultats pour diathermique que pour diathermane sur Internet donc attention dans les énoncés).

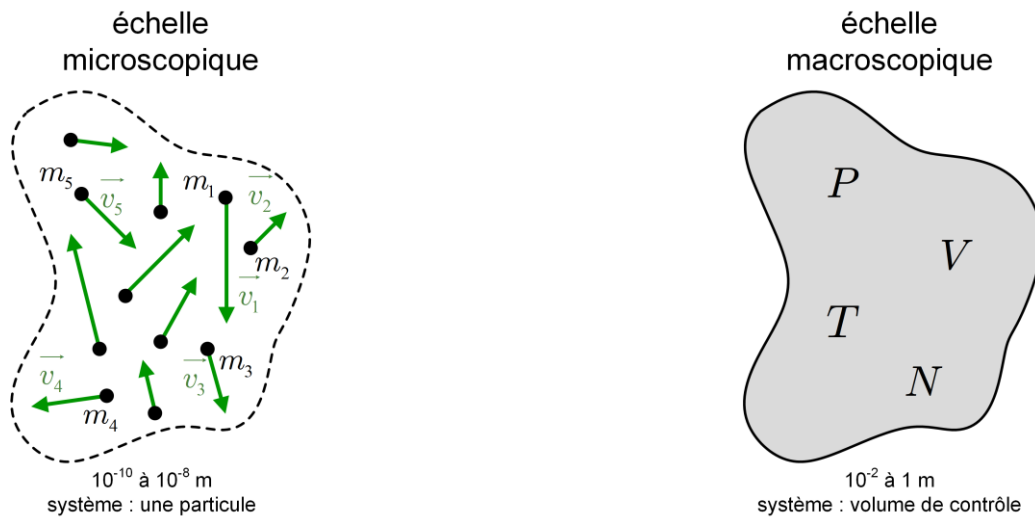
Un système qui possède des parois et est

3. Echelles des systèmes

La description à l'échelle microscopique est vue au collège et les expressions "échelle macroscopique et microscopique" apparaissent explicitement dans le programme de 2^{nde}.

L'échelle **microscopique** est l'échelle d'une particule, d'une ou de quelques entités chimiques, la température et la pression

L'échelle **macroscopique** est notre échelle où un système représente un nombre énormément grand de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro, 6.10^{23} entités.



L'échelle **mésoscopique** est une échelle intermédiaire où on peut considérer à la fois que :

- Le nombre de particules est
- T et P comme à l'échelle macroscopique, on parle de grandeurs
- Les effets de l'échelle microscopique sont "lissés" (voir Salviati)
- Il est possible d'utiliser

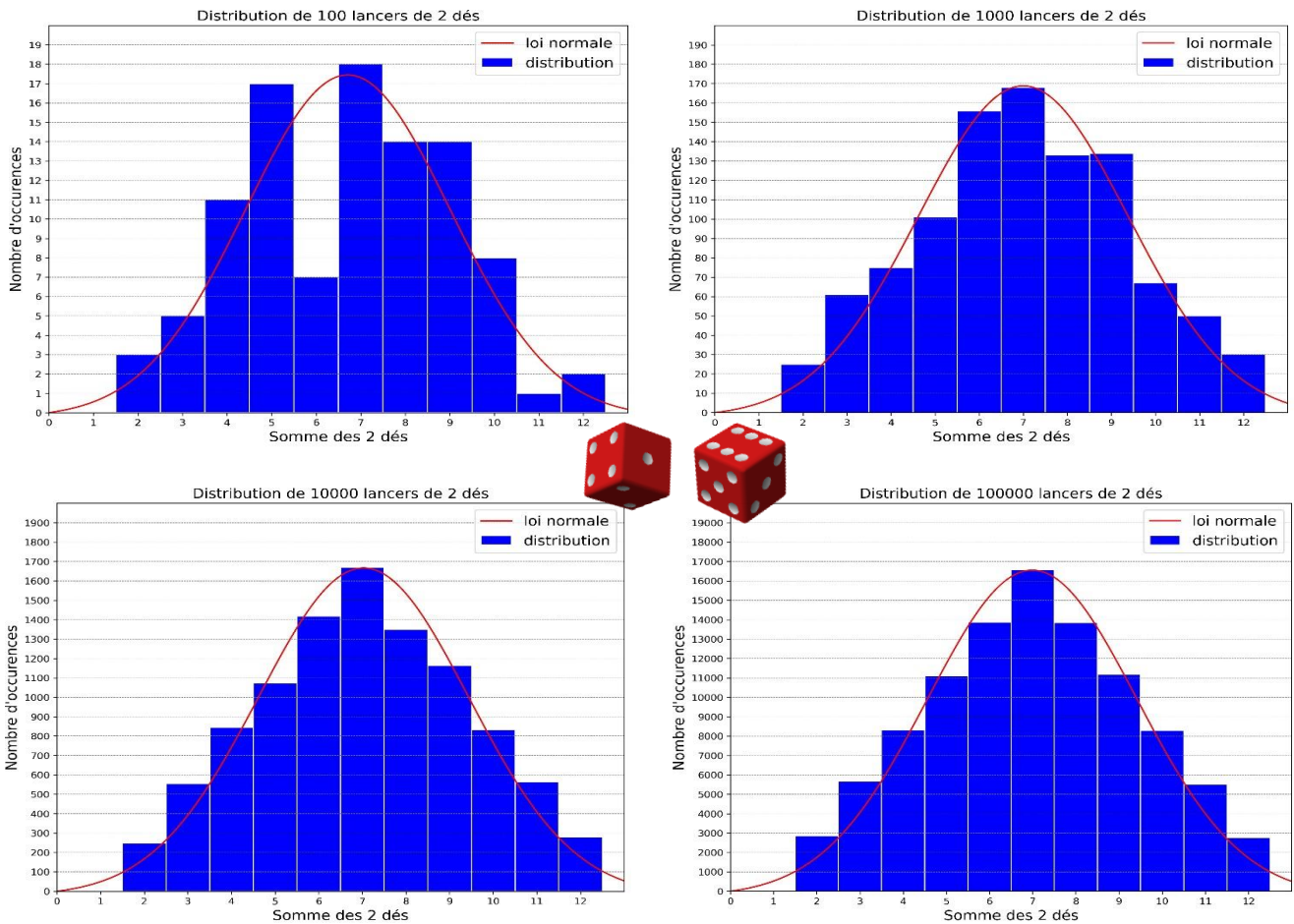
Du grec "mesos" qui veut dire milieu, médian ou entre deux.

Soit ℓ une longueur caractéristique de l'échelle **microscopique** comme la longueur d'une liaison chimique ou le libre parcours moyen dans les solides ou les liquides :

$$\dots \ll \dots \ll \dots \quad (10^{-30} \ll 10^{-18} \ll 10^{-6})$$

Le **libre parcours moyen** noté souvent ℓ est avec une autre particule ou avec une paroi du système. Voir Exercice du TD1 sur le libre parcours moyen dans les gaz.

Salviati : En probabilités, sur un petit nombre d'évènements, les résultats peuvent être très variés mais sur un grand nombre, les résultats se rapprochent d'une **loi normale** :



Sur ces graphiques tracés avec des fonctions de python telle `random.randint()` et `plt.plot()` simulant des lancers de 2 dés, on remarque qu'à partir de 10 000 lancers, les fréquences des résultats se rapprochent naturellement des probabilités que l'on pourrait calculer.

II . Théorie cinétique du gaz parfait

Contrairement ce qu'on pourrait penser quant au désordre qui y règne, le gaz est bien l'état Qu'il soit (fait d'atomes de $He, Ne, Ar, etc...$) ou (fait de molécules de $N_2, O_2, etc...$), tous les gaz possèdent un comportement de **gaz parfait** sous certaines conditions de pression, de volume et de température.

A . Distribution de Maxwell (1860)

1) *Hypothèse d'*..... :

A l'échelle **mésoscopique**, quel que soit le volume élémentaire choisi, près ou loin des parois, la distribution des vitesses est

2) Hypothèse d'..... :

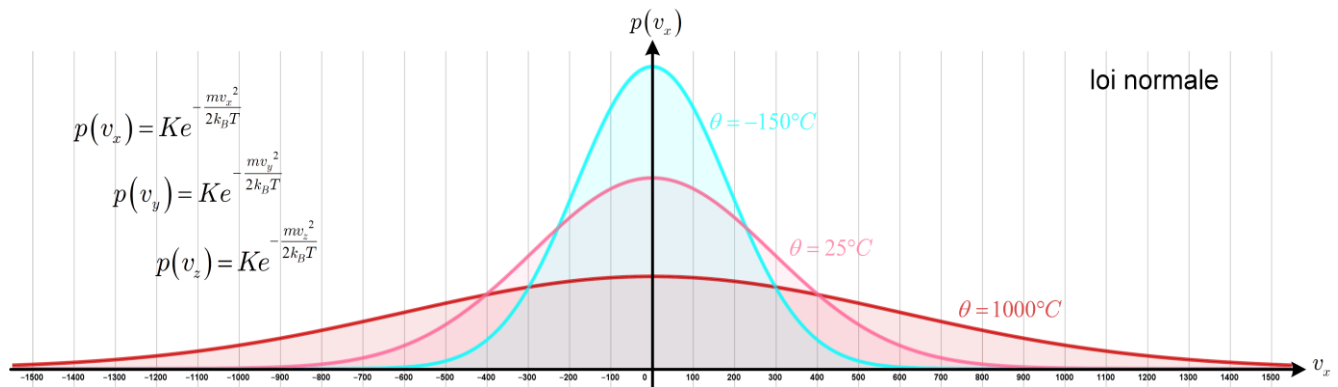
A l'échelle **mésoscopique**, quel que soit le volume élémentaire choisi, près ou loin des parois, la distribution des vitesses est (x, y, z)

1. Distribution des coordonnées de la vitesse

A l'échelle **macroscopique**, soit un gaz de masse m_{gaz} , de volume V , à N particules.

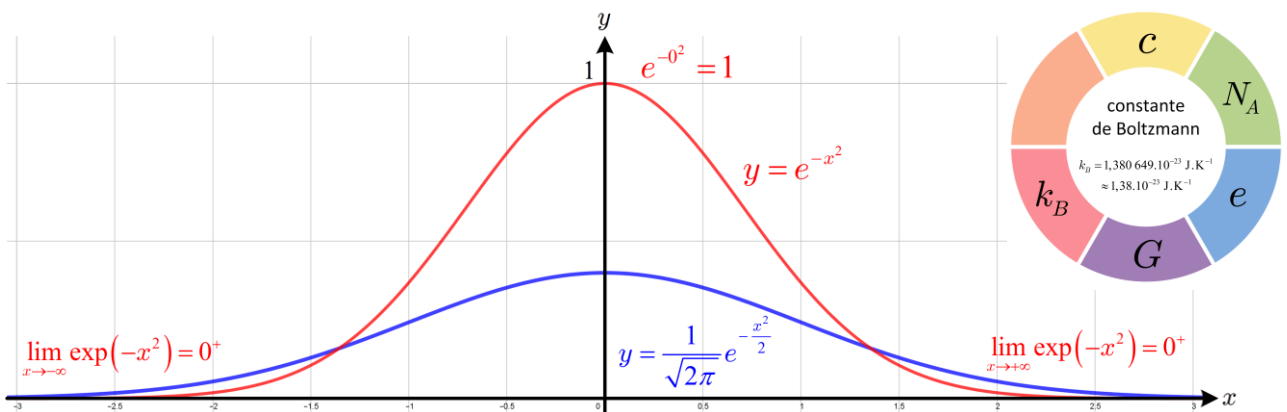
A l'échelle **microscopique**, soit \vec{v} le vecteur-vitesse d'une particule de masse m de gaz.

Dans un repère cartésien, on observe la distribution suivante :



Pour comprendre, $p(v_x = 200)$ est le rapport du nombre de particules possédant une vitesse selon \vec{e}_x de 200 m.s⁻¹ sur le nombre total de particules *i.e.* la probabilité d'avoir des particules avec une vitesse de 200 m.s⁻¹ selon \vec{e}_x : $p(v_x) = N(v_x)/N$.

Il s'agit de la distribution des coordonnées cartésiennes v_x, v_y, v_z , elle suit bien une loi normale. Les 3 distributions sont ce qui valide l'hypothèse d'.....



La distribution suit une loi normale de la forme $e^{-v_x^2}$ et la courbe s'aplatit avec la température donc de la forme en $e^{-\frac{1}{T}}$. La mécanique statistique donne :

$p(v_x) =$ où E_C est l'énergie cinétique de la particule selon \vec{e}_x et $K \in \mathbb{R}$
 $k_B = 1,380\ 649.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, c'est une **constante universelle**.

Intégrale de Gauss sur \mathbb{R}		
degré 0	degré 1	degré 2
$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$	$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

$p(v_x) =$ avec $\alpha = \frac{\dots}{\dots\dots}$

$p(v_x)$ est appelé **densité de probabilité** et comme la somme des probabilités doit faire 100% = 1, l'intégrale de $p(v_x)$ sur toutes les valeurs de v_x doit valoir 1, on en déduit K :

...

On s'intéresse à la valeur moyenne de v_x i.e. l'espérance mathématique de la variable aléatoire v_x (voir Ondes et signaux, chapitre II page 15). Ce qui donne :

$\langle v_x \rangle =$. La moyenne est nulle.

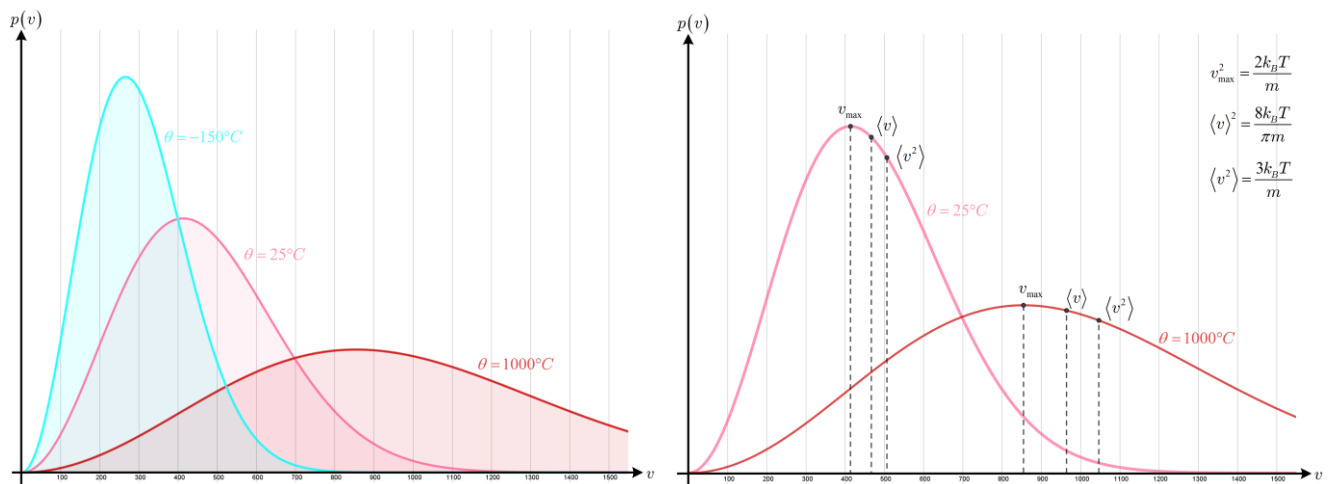
On remarque que $\langle \vec{v} \rangle = \langle v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z \rangle =$

On s'intéresse à la valeur moyenne de v_x^2 pour la comparer plus tard à celle de v^2 :

$\langle v_x^2 \rangle =$

2. Distribution de la norme de la vitesse

Une norme ne pouvant être négative, la distribution est un peu différente de celles des coordonnées mais elle suit toujours une i.e. une distribution "en cloche" :



Graphiquement, plus la température est élevée, plus la proportion de particules avec une grande vitesse augmente. La **température** est bien associée à l'agitation des particules.

Intégrale de Gauss sur \mathbb{R}_+		
degré 2	degré 3	degré 4
$\int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\int_0^{+\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$	$\int_0^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

La mécanique statistique donne : $p(v) =$ (un facteur v^2 en plus...)

On s'intéresse à la vitesse la plus probable v_{\max} i.e. la vitesse pour laquelle $p(v)$ est maximal. Et on sait qu'on passe par un maximum lorsque la dérivée s'annule :

...

$p(v)$ est appelé **densité de probabilité** et comme la somme des probabilités, l'intégrale de $p(v)$ sur toutes les valeurs de v doit valoir 1, on en déduit alors la valeur de K :

$$\boxed{\int_0^{+\infty} p(v) dv = 1} \Leftrightarrow$$

On s'intéresse à la valeur moyenne de v i.e. l'espérance mathématique de la variable aléatoire v (voir Ondes et signaux, chapitre II page 15). Ce qui donne :

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v p(v) dv =$$

On s'intéresse à la valeur moyenne de v^2 pour la comparer à la valeur moyenne de v_x^2 :

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2 p(v) dv =$$

Salviati : On remarque que $\langle v^2 \rangle = \dots \langle v_x^2 \rangle$ ce qui est logique car d'après l'hypothèse d'isotropie : $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ et d'après le th. de Pythagore $\dots = \dots + \dots + \dots$ alors :

$$\langle v^2 \rangle =$$

⚠ Ne pas confondre le carré de la moyenne $\langle v \rangle^2 = \dots$ et la moyenne du carré $\langle v^2 \rangle = \dots$

B. Equation du gaz parfait

3) *Hypothèse de*

Les particules sont supposées Elles ne peuvent pas entrer en collision entre elles mais seulement avec de l'enceinte dans lequel se trouve le gaz, la pression du gaz est donc uniquement due **contre les parois** de l'enceinte.

4) Hypothèse d'..... :

Les particules sont supposées Toutes les interactions gravitationnelles et électromagnétiques sont supposées D'après le principe d'inertie, les particules se déplacent donc dans le gaz jusqu'à rencontrer la paroi.

A l'échelle **macroscopique**, on considère une surface plane S de la paroi d'une enceinte qui contient le gaz. On fait coïncider le plan yOz avec S qui subit une force de pression \vec{F}_P de la part du gaz normale à la paroi donc selon \vec{e}_x . 2^{ème} loi de Newton appliquée à S :

... avec $\vec{n} = -\vec{e}_x$ et P la pression du gaz.

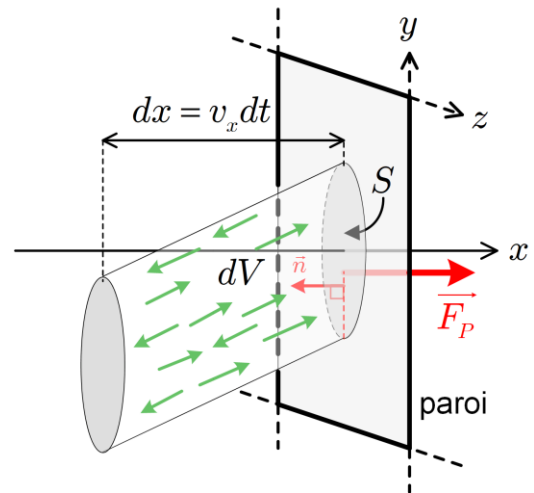
Donc $\vec{dp} =$ La variation de \vec{p} que subit **la paroi** est seulement selon \vec{e}_x

1. Modèle du choc élastique

On cherche à retrouver ce calcul à partir des échelles microscopique et mésoscopique.

échelle
microscopique

échelle
mésoscopique



A l'échelle **microscopique**, la particule possède une vitesse initiale :

$\vec{v}_{part}^i = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y = \frac{dx}{dt} \vec{e}_x + \frac{dy}{dt} \vec{e}_y$ avec $v_x \neq 0$. C'est une valeur de v_x parmi une infinité de v_x possibles, il faudra faire de ces vitesses plus tard.

Lors du choc de la particule contre la paroi, la quantité de mouvement se conserve :

\Leftrightarrow

Selon \vec{e}_y , il n'y a pas de variation de \vec{p} pour **la paroi** donc $p_{paroi,y}^f - p_{paroi,y}^i = 0 =$

D'où $p_{part,y}^f = p_{part,y}^i \Leftrightarrow$ (même coordonnée de vitesse selon \vec{e}_y)

Lors d'un choc **élastique** comme ici, la particule conserve sa vitesse **en norme** : $v_{part}^f =$

⇔

La coordonnée de \vec{v} ou de \vec{p} selon \vec{e}_x doit être opposée entre avant et après le choc d'où :

$$p_{part,x}^f =$$

Donc $\vec{p}_{paroi}^f - \vec{p}_{paroi}^i =$

A l'échelle **mésoscopique**, soit dV l'élément de volume qui contient toutes les particules de vitesse v_x pouvant frapper la surface S pendant une durée dt : $dV =$

Dans le volume V , on trouve N particules donc dans le volume dV , on en trouve $\dots\dots\dots$

Mais pour considérer celles qui possèdent $v_x > 0$, il faut $\dots\dots\dots$ car la $\dots\dots\dots$ des particules contenues dans dV ont un $v_x < 0$ et ne vont pas dans le bon sens.

La résultante de la variation de quantité de mouvement de la paroi qu'on note \vec{dp}_S vaut :

$$\vec{dp}_S =$$

D'où $\vec{dp}_S =$

A l'échelle **macroscopique**, on prend donc la moyenne de tous ces chocs : $\vec{dp} = \langle \vec{dp}_S \rangle$

$$\vec{dp} =$$

Par identification avec la relation encadrée de la page 12 : $P =$

On fait apparaître le nombre de moles plutôt que le nombre de particules avec :

$$Nk_B = \quad \text{avec } R = 6,02214076 \cdot 10^{23} \times 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \approx \dots\dots\dots \text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

 (équation des gaz parfaits, unités à indiquer)

2. Relations et ordres de grandeur

En supposant qu'un gaz est parfait, on utilise cette relation dans les calculs, ils permettent de lier toutes les grandeurs (P, V, T, n) associées à un gaz dans un état donné.

On définit le V_m comme la place occupée par une mole d'espèce chimique dans l'espace. De la même façon que $M = \frac{m}{n}$, = . Relation pour un gaz parfait :

$$PV = nRT \Leftrightarrow$$

On définit le v comme le volume occupé par 1 kg d'espèce chimique :

$$\text{span style="border: 1px solid black; padding: 5px 20px;">= = \frac{1}{M} = \frac{1}{M}$$
 Relation pour un gaz parfait :

$$PV = nRT \Leftrightarrow$$

Relation avec la masse volumique : $PV = nRT \Leftrightarrow PV = \frac{m}{M} RT \Leftrightarrow$

Condition **normale** de pression : $P = 1,01325 \text{ bar}$ (condition standard : $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$)

⚠ A.N. à faire par tous ⚠ : On suppose l'air comme gaz parfait, avec $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

➤ $T = 20^\circ\text{C} = \dots\dots\dots \text{ K}$, $V_m = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots} \approx \dots\dots\dots \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \dots\dots\dots \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

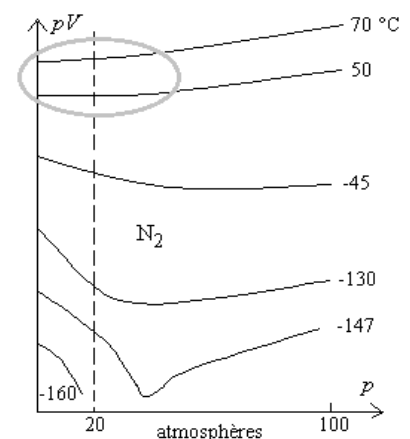
$$v = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots} \approx \dots\dots\dots \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = \dots\dots\dots \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } \rho = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots} \approx \dots\dots\dots \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

➤ $T = \dots^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$, $V_m \approx \dots\dots\dots \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $v = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots} \approx \dots\dots\dots \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\rho = \frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots} \approx \dots\dots\dots \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

La masse volumique est une grandeur car elle ne dépend pas de la taille du système : 1 L d'eau aura la même masse volumique de $1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ que $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$ d'eau.

3. Gaz de Van der Walls

Pour observer la différence entre un **gaz réel** et le modèle du **gaz parfait**, Emile Hilaire Amagat (1841-1915) propose de tracer le produit PV en fonction de la pression P à différentes températures pour différents gaz. En effet, puisque $PV = nRT$, si $T = \text{cste}$ alors $PV = \text{cste}$ donc une doit indiquer le comportement d'un gaz parfait. Ces diagrammes sont appelés **diagrammes d'Amagat**, il en construisit plusieurs entre 1879 et 1882.



Ci-contre celui du

Le réseau d'**isothermes**,, montre que le comportement **parfait** du diazote (pourtant un gaz inerte) est restreint à un certain domaine de pression et de température *i.e.* pour des pressions et des températures devant la température de changement d'état liquide/gaz à -147°C .

A l'échelle macroscopique, les hypothèses du gaz parfait (homogénéité et isotropie pages 8,9) restent acceptables pour n'importe quel gaz tant que le volume de gaz est grand devant la taille des particules. Les hypothèses (ponctualité et inertie pages 11,12) sont par contre mises en défaut, ce sont les du gaz parfait.

Van der Waals propose en 1873 de corriger l'équation des gaz parfaits.

Les particules d'un gaz réel ne sont, elles possèdent un volume dans lequel les autres particules ne peuvent pas entrer. Le volume accessible à chaque particule est donc plus faible que le volume total V , il faut corriger le volume :

$$V \longrightarrow \quad \text{où } b \text{ est appelé } \mathbf{covolume} \text{ en } \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les forces d'interaction entre particules ne sont dans le gaz dès le moment où la distance interatomique ou intermoléculaire est de l'ordre de la taille des atomes ou des molécules. Ces interactions sont justement celles de **Van der Waals** proportionnelles à ℓ^{-6} où ℓ est une longueur caractéristique de la liaison. Comme $V \propto \ell^3$, cela va introduire une pression supplémentaire nommée **pression interne** en V^{-2} :

$$P \longrightarrow \quad \text{où } a \text{ est une constante en } \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

D'où (équation d'état de Van der Waals, prix Nobel 1910)

Pour l'air par exemple, $a = 0,136 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

III . Transformation d'un système

Un système **fermé** dans un état donné peut être défini par trois paramètres appelés qui sont la pression P , la température T , le volume V .

Si le système est **ouvert** alors il faut tenir compte de la variation d'une autre grandeur :

la masse m , la quantité de matière n ou le nombre de particules N qui varie.

A . Notations et diagramme de Watt

Lors d'une transformation physique (chauffage, refroidissement, compression, détente, dilatation, contraction, vaporisation, liquéfaction, etc...), le système passe d'un état initial (P_i, V_i, T_i) à un état final (P_f, V_f, T_f) . Entre ces états, le système subit la transformation :

Pour les gaz parfaits, la relation associée $PV = nRT$ permet de relier les variables d'état entre elles à l'état initial comme à l'état final : et

La relation donne aussi des informations sur les transformations envisageables ou non :

- A $P = cste$, $T \nearrow \Rightarrow$ c'est une, $T \searrow \Rightarrow$, c'est une
- A $T = cste$, $P \nearrow \Rightarrow$ c'est une, $P \searrow \Rightarrow$, c'est une

Il est intéressant de travailler dans le diagramme PV appelé **diagramme de** qui ressemble au diagramme Pv appelé **diagramme de** à la différence près qu'on trace en abscisse le volume du système V et non le volume massique v :

Diagramme de Watt

Il existe une de transformations possibles pour aller d'un état initial à un état final donné. La transformation 1 est une isobare suivie d'une isochore, la transformation 2 semble quelconque, la transformation 3 est une isotherme suivie d'une isochore.

Pour un gaz parfait : à $T = cste$, $P = \frac{nRT}{V} = \frac{cste}{V}$. C'est l'équation d'une fonction

Salviati : Pour tous les gaz, une isotherme possède plus ou moins l'allure d'une

B. Compression monotherme irréversible (1^{ère} partie)

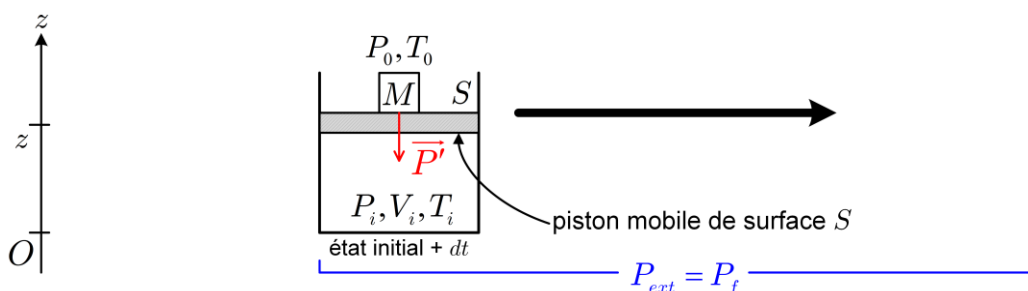
La plupart des voitures utilisent des moteurs à combustion interne dans lesquels on trouve des systèmes appelés qui compressent et détendent les gaz sous certaines conditions mécaniques et thermiques.

Ces solides **imperméables** sont souvent des sections circulaires dont on notera la surface S glissant dans un cylindre de forme complémentaire.



1. Décrire le système

Soit V_i un volume d'air assimilé à un **gaz parfait** dans une enceinte cylindrique dont les parois sont diathermanes et sur lequel repose un piston de masse m :



L'air extérieur a une pression fixe P_0 et une température fixe T_0 .

Salviati : En thermodynamique, lors d'une compression, on **comprime** ou on détend un gaz, le gaz est alors **comprimé** ou détendu. En informatique, lors d'une compression, on **compresse** ou on décompresse un fichier, le fichier est alors **comprimé** ou décomprimé.

- *Système thermodynamique* : assimilé à un gaz parfait
- *Système mécanique* : assimilé à son centre de gravité

2. Etudier l'état initial

Au départ, le piston est en, immobile dans le référentiel terrestre.

Bilan des forces :,,

\vec{n}_0 et \vec{n}_i nécessaires aux forces de pression sont respectivement égaux à , et à .

➤ *Principe d'inertie* à $t=0$: $\sum \vec{F}_{ext} =$

➤ *Projection selon l'axe Oz vertical dirigé vers le haut* :

D'où $P_i =$. $P_i = P_0$ car on tient compte de la pression due au poids du piston.

Le milieu extérieur impose sa température à l'air à l'intérieur de l'enceinte : $T_i =$

➤ *Gaz parfait* :

3. Etudier l'état final

➤ On dépose sur ce piston une masse M juste après l'état initial. A l'instant où on dépose la masse, l'air est toujours à l'état initial mais le piston n'est plus en équilibre mécanique, il est alors soumis au **poids de la masse M** tel que :

PFD juste après l'état initial : $m\vec{a} = \sum \vec{F}_{ext} =$

Le piston se déplace donc verticalement selon Oz vers un : l'état final.

➤ A l'état final, une force de pression $\vec{F}_{P_f} =$ due à l'air compense les autres forces.

Le principe d'inertie s'applique car le piston est de nouveau immobile ce qui donne :

$\sum \vec{F}_{ext} =$

La pression du gaz a donc sous la pression de masse qui a été déposée.

L'extérieur impose à nouveau sa température à l'air : $T_f = T_0$ (.....)

➤ *Gaz parfait* : Le volume a bien

C . Travail des forces de pression

Dans l'état final, le piston subit de la part du volume d'air une force de pression \vec{F}_{P_f} et d'après, le volume d'air subit de la part du piston une force $-\vec{F}_{P_f}$. En effet, cette force correspond à tout ce que subit l'air *i.e.* le poids du piston, le poids de la masse et la pression atmosphérique : $-\vec{F}_{P_f} = \vec{P} + \vec{G} + \vec{P}_{atm}$ puisque $\vec{P} + \vec{G} + \vec{P}_{atm} + \vec{F}_{P_f} = \vec{0}$.

Par ailleurs, le volume d'air subit cette force pendant toute la transformation : $P_{ext} = \dots$

1 . Expression infinitésimale

D'après la mécanique, $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{OM}$ où \vec{F} la force extérieure appliquée au système.

Soit δW le travail élémentaire que reçoit le volume d'air de la part du piston :

$\delta W =$ _____ où M est le point matériel associé au système mécanique, le piston.

Le piston ne se déplace que selon \vec{e}_z donc

Soit dV le **volume élémentaire** perdu par l'air lors d'un déplacement dz du piston :

$dV =$ _____, $dV < 0$ car $dz > 0$, le piston donc le volume

Ce qui donne $\delta W =$ _____

De manière générale, un système thermodynamique soumis à une force de pression extérieure échange un travail élémentaire δW avec l'extérieur :

où P_{ext} la pression extérieure au système et dV un élément de volume du système.

En intégrant de l'état initial à l'état final, on obtient le travail global de pression :

$W_{i \rightarrow f} =$ _____

Comme $\Delta V =$ _____ alors $W_{i \rightarrow f} < 0$, le piston de l'énergie à l'air en dessous.

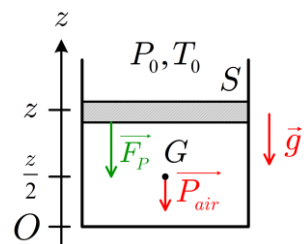
2 . Ordre de grandeur

La hauteur du cylindre est égale à z . On suppose une répartition homogène du gaz.

Le centre de gravité G du gaz se trouve donc en $\frac{z}{2}$

Si le piston se déplace de dz alors G se déplacera de $\frac{dz}{2}$

Si le piston se déplace de dz alors G se déplacera de $\frac{dz}{2}$



On cherche à comparer les travaux élémentaires du poids de l'air et des forces de pression.

$$\Leftrightarrow \delta W(\overrightarrow{P_{air}}) =$$

$$\Leftrightarrow \delta W(-\overrightarrow{F_p}) =$$

Le rapport donne : _____ =

Pour que $\delta W(\overrightarrow{P_{air}})$ soit négligeable, il faut donc que

Application numérique : $P_{ext} \approx P^o = 10^5 \text{ Pa}$, $\rho_{gaz} \approx 1,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $g \approx 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ donc $z \ll$

Pour que les forces de gravité soient **négligeables**, il faut que la hauteur du cylindre soit, ce qui est le cas dans une salle de TP, dans la vie quotidienne et même dans une usine de n'importe quelle industrie.

3 . Monotherme et monobare

Une transformation est **monotherme** lorsque tout au long de la transformation : = . A l'état initial et à l'état final, on a **équilibre** avec le système donc $T_i = T_{\dots}$ et $T_f = T_{\dots}$ ce qui donne : ...

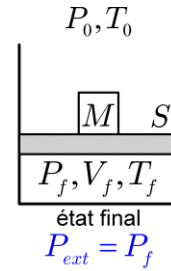
En général, la température du système ne reste :

Dans l'exemple de la compression du piston, la masse posée brutalement sur le piston va entraîner au départ un Ensuite, la compression va se poursuivre mais l'air va pour retrouver à la fin un équilibre thermique avec l'extérieur.

Une transformation est **monobare** lorsque tout au long de la transformation : = . La pression du système ne reste au cours de la transformation : = . (*Salviati* : ne pas confondre P et P_{ext})

Dans l'exemple de la compression du piston, la transformation est bien à condition qu'on ne compte pas l'état initial où $P_{ext} = P_i$.

Que se passe-t-il si on enlève la masse ?



Si on enlève la masse M , le piston va revenir à son état initial mais la masse retirée brutalement va entraîner au départ un Ensuite, la détente va se poursuivre mais l'air va pour retrouver à la fin un équilibre thermique avec l'extérieur. La transformation est bien à condition qu'on ne compte pas l'état "initial" qui est l'ancien état final où $P_{ext} = P_f$.

Le travail élémentaire reçu par l'air de la part du piston vaut $\delta W_{f \rightarrow i} =$

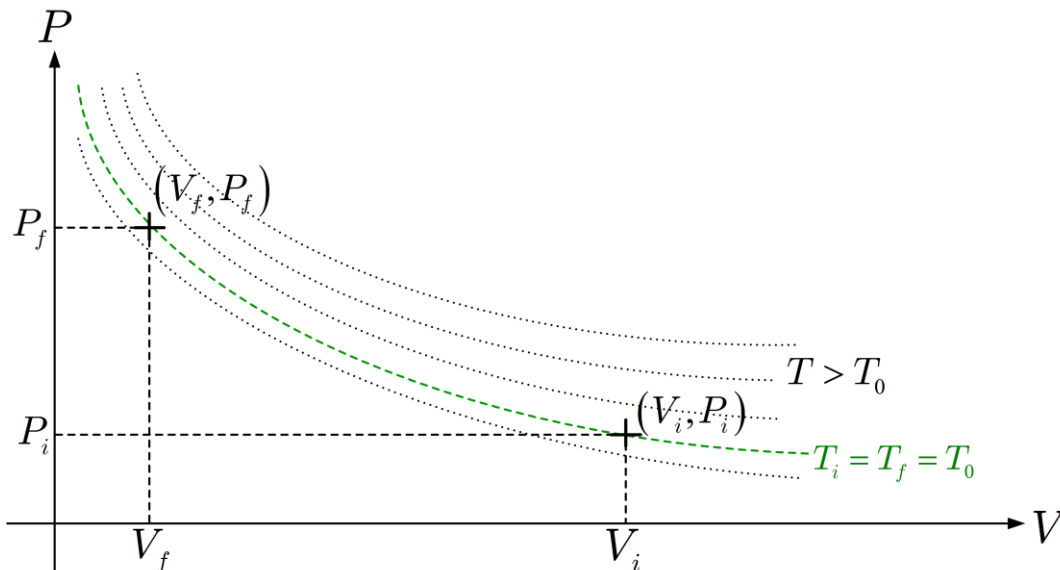
$$\Rightarrow W_{f \rightarrow i} =$$

Comme $\Delta V =$ alors $W_{f \rightarrow i}$ 0, le travail est, l'énergie est par l'air.

En faisant la somme des travaux en posant et en retirant la masse M , il vient :

$$W_{i \rightarrow f} + W_{f \rightarrow i} =$$

Le travail dépend donc du chemin suivi donc la force de pression est



Bien que les états initial et final soient les mêmes, le piston et le volume d'air ne repassent jamais par les mêmes états au cours de la transformation. Une fois la transformation commencée, on ne peut pas revenir en arrière. Pour revenir à l'état initial, il faut attendre d'être arrivé à l'état final. La transformation est donc

D . Compression isotherme réversible (1^{ère} partie)

Soit le même problème du volume V_i enfermé dans un enceinte par un piston de masse m . Cette fois, on dépose successivement à partir de l'état initial des masselottes de masse infinitésimale dM sur le piston de sorte à ce qu'il y ait
 à chaque instant et qu'à l'état final, la somme des masselottes valent M .



Salviati : Ce problème est une expérience de pensée, un cas d'école purement théorique comme l'étude du circuit LC, car tout comme un condensateur ou une bobine n'est jamais idéal, une masselotte infinitésimale n'existe évidemment pas.

L'état initial et l'état final sont au problème précédent, les valeurs des variables d'état sont : $P_i, V_i, T_i, P_f, V_f, T_f$, le chemin sera par contre

La pression extérieure, à chaque ajout d'une masselotte.

Puisqu'il y a équilibre à chaque instant, le milieu extérieur (thermostat) impose sa température au système :

Une transformation est **isotherme** lorsque la température du système reste constante tout au long de la transformation : $T = cste = T_i = T_f$, $\Delta T = T_f - T_i = 0$ et $dT = 0$.

1 . Travail des forces de pression

Puisqu'il y a équilibre à chaque instant, la pression extérieure et la pression du système sont les mêmes bien que chacune varie tout au long de la transformation :

D'où $\delta W =$ or $PV = nRT \Leftrightarrow P = \frac{\dots}{\dots} = \frac{\dots}{\dots}$ car la transfo. est isotherme.

Comme $V_f < V_i \Leftrightarrow \frac{V_f}{V_i} < 1$ alors donc $W_{i \rightarrow f} < 0$, le travail est à l'air.

Malgré les mêmes états initial et final, le travail reçu par l'air n'est pas le même que lors de la compression monotherme, ce n'est, c'est pour cette raison que l'on écrit δW contrairement à dV, dP, dT (Chapitre III Mécanique page 4).

Que se passe-t-il si on enlève les masselottes ?

Si on enlève les masselottes une à une de l'état final à l'état initial, le piston va revenir à sa position initiale de la transformation par lesquelles il est passé, la transformation sera isotherme et $P_{ext} =$

$$\delta W_{f \rightarrow i} =$$

Finalement, $W_{f \rightarrow i} =$

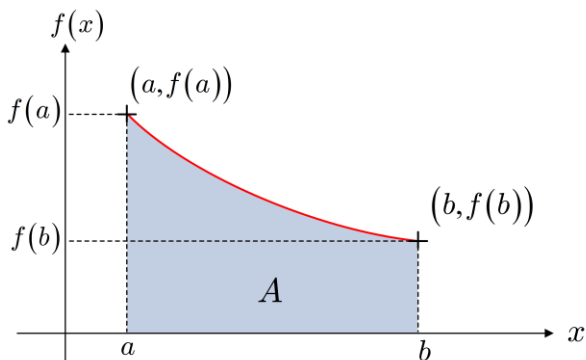
Comme $V_f < V_i \Leftrightarrow \frac{V_f}{V_i} < 1$ alors donc $W_{f \rightarrow i} < 0$, le travail est par l'air.

La force de pression semble pour ces transformations isothermes.

2. Aire dans le diagramme de Watt

Transformation quelconque : = | Transformation réversible : =

Mathématiquement, l'aire A sous la courbe représentative d'une fonction $f : x \mapsto f(x)$ entre 2 abscisses $x = a$ et $x = b$ est l'intégrale de cette fonction sur cette intervalle :



L'intégrale correspondant à l'aire sous la courbe s'écrit : $A = \int_a^b f(x) dx$

Dans le diagramme de Watt, $A =$

Pour une transformation réversible, le travail W des forces de pression vaut :

➤

➤

➤

Pour la compression isotherme, le volume diminue, ...

Pour la détente isotherme où on enlève les masses, ...

Pour les transformations irréversibles, le travail n'a pas de lien avec l'aire : $W \neq \pm A$.

Table des matières

I . Grandeurs thermodynamiques	2
A . Le volume	2
B . La température.....	3
C . La pression	3
1 . Etude d'une soupape de sécurité	4
2 . Intensivité de la pression.....	5
D . Les systèmes thermodynamiques	6
1 . Qualificatifs des systèmes	6
2 . Limites d'un système	6
3 . Echelles des systèmes	7
II . Théorie cinétique du gaz parfait.....	8
A . Distribution de Maxwell (1860).....	8
1 . Distribution des coordonnées de la vitesse	9
2 . Distribution de la norme de la vitesse	10
B . Equation du gaz parfait	11
1 . Modèle du choc élastique	12
2 . Relations et ordres de grandeur	13
3 . Gaz de Van der Walls.....	14
III . Transformation d'un système	15
A . Notations et diagramme de Watt	15
B . Compression monotherme irréversible (1 ^{ère} partie).....	16
1 . Décrire le système	16
2 . Etudier l'état initial	17
3 . Etudier l'état final.....	17
C . Travail des forces de pression.....	18
1 . Expression infinitésimale	18
2 . Ordre de grandeur	18
3 . Monotherme et monobare	19
D . Compression isotherme réversible (1 ^{ère} partie).....	21
1 . Travail des forces de pression.....	21
2 . Aire dans le diagramme de Watt.....	22
Table des matières.....	23