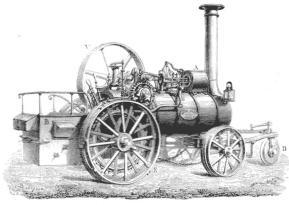


TH1 : Description d'un système thermodynamique à l'équilibre



Comme son nom l'indique, la « thermo-dynamique » est le domaine de la physique qui s'intéresse au lien entre les aspects thermiques et le mouvement. Cette discipline s'est beaucoup développée à partir de la fin de XVIII^e siècle, lorsque des machines capables de convertir de l'énergie thermique (chaleur) en travail mécanique ont été mises au point.

Aujourd'hui encore, le fonctionnement de multiples systèmes comme le frigo ou le moteur thermique exploitent les lois de la thermodynamique. La production d'électricité dans une centrale thermique, qu'elle soit nucléaire, géothermique ou à charbon, commence également par une conversion d'énergie thermique en énergie mécanique, avant que cette énergie mécanique ne soit convertie en énergie électrique grâce aux phénomènes d'induction. Ces machines thermodynamiques feront l'objet du chapitre TH5, mais de nombreuses notions sont à mettre en place dans les chapitres précédents pour pouvoir modéliser leur fonctionnement.

Plan du cours

I Description de la matière	2	II.2 Grandeur d'état	6
I.1 Différentes échelles d'observation	2	II.3 Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ?	8
I.2 Le point de vue en thermodynamique	2	III Systèmes modèles	9
I.3 Les états physique de la matière	3	III.1 Systèmes gazeux : le gaz parfait	9
I.4 Le libre parcours moyen	4	III.2 Phases condensées	11
I.5 Exemple de lien entre les descriptions micro et macro : la température cinétique	5	IV Énergie interne et capacité thermique	11
II Systèmes thermodynamiques et équilibre	6	IV.1 Énergie interne	11
II.1 Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ?	6	IV.2 Capacité thermique à volume constant	12
		IV.3 Gaz parfait	12
		IV.4 Phases condensées	14

À savoir par ♥

- ✓ Les différentes échelles de description d'un système : micro-, macro-, méso- scopique.
- ✓ Définition du libre parcours moyen + valeurs typiques.
- ✓ Les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.
- ✓ Définitions : système ouvert, fermé, isolé, grandeur intensive/extensive.
- ✓ Modèle du gaz parfait : hypothèses du modèle, équation d'état, énergie interne (GP monoatomique, diatomique), capacité thermique à volume constant du GP monoatomique/diatomique.
- ✓ Théorie cinétique : définition, signification physique et expression de la température cinétique et de la pression cinétique
- ✓ Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable ; hypothèses du modèle, énergie interne et capacité thermique à volume constant.

À savoir faire ✍

- ✓ Savoir relier qualitativement les valeurs des grandeurs macroscopiques aux propriétés du système à l'échelle microscopique.
- ✓ Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.
- ✓ Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait.
- ✓ Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un système considéré incompressible et indilatable en fonction de sa température.

I Description de la matière

I.1 Différentes échelles d'observation



Définitions

- **Échelle macroscopique** : on observe la matière à notre échelle, c'est-à-dire c'est ce que l'on voit à l'œil nu. À cette échelle, la matière apparaît continue.
Distance caractéristique : au-delà du millimètre.
- **Échelle microscopique** : on observe la matière à l'échelle des particules (atomes, molécules, etc.), constituant la matière. À cette échelle, la matière apparaît discontinue.
Distance caractéristique : autour du nanomètre.
- **Échelle mésoscopique** : on observe la matière à une échelle intermédiaire entre les deux précédentes : elle est petite par rapport à l'échelle macroscopique afin de pouvoir décrire localement le système mais grande à l'échelle microscopique pour que chaque élément de volume contienne un grand nombre de particules ($\approx 10^6$). À cette échelle, la matière apparaît continue.
Distance caractéristique : autour du micromètre (dépend de la nature du système).

I.2 Le point de vue en thermodynamique



Exercice de cours (A) Exprimer puis calculer :

Q1. Le nombre de molécules d'air présentes dans la salle de cours.

Q2. Le nombre de molécules présentes dans un litre d'eau liquide.

Données : - constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données : - pression atmosphérique $P = 1015 \text{ hPa}$

Données : - masse volumique de l'eau liquide : $\rho_\ell = 1,00 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

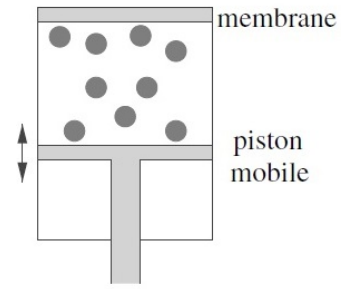
La description théorique complète d'un échantillon de matière à l'échelle microscopique nécessiterait de connaître les positions et vitesses des particules au cours du temps, ce qui est impossible étant donné le nombre de particules !

Cependant toutes ces informations ne nous sont pas indispensables car à notre échelle d'observation, le caractère atomique/moléculaire de la matière n'est pas perceptible, les propriétés de la matière se manifestent par des grandeurs « thermodynamiques » mesurables et continues pour un échantillon donné (masse volumique, température, pression, etc.)

Comment passer du microscopique aux grandeurs mesurables à notre échelle ? \Rightarrow par traitement statistique

Exemple : On considère un cylindre contenant des billes d'acier, fermé par sa partie inférieure par un piston mobile, et à sa partie supérieure par une membrane permettant d'enregistrer les chocs des billes venant la percuter. Le piston a un mouvement oscillatoire.

- S'il y a peu de billes ou si le piston va lentement, peu de billes viendront percuter la membrane pendant une seconde et on pourra enregistrer chaque choc indépendamment.
- S'il y a beaucoup de billes et que l'oscillation est l'amplitude et de fréquence suffisantes, on ne pourra pas distinguer chaque choc car un nombre important de billes viendra percuter la membrane par seconde, on ne pourra mesurer que la force moyenne s'exerçant sur la paroi.

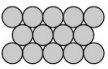
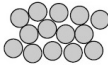
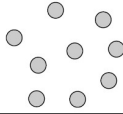


Sur quel volume faire ce traitement statistique? Il faut que ce volume contienne un nombre suffisant de particules pour que les variations aléatoires entre deux mesures soient négligeables, mais suffisamment petit pour pouvoir considérer que l'homogénéité des propriétés de matière qu'il contient. Un volume correspondant à 10^6 particules vérifie assez bien ces deux conditions.

Exercice de cours (B)

Si on veut décrire la température dans une salle de classe en hiver, l'échelle macroscopique n'est pas la plus adaptée, la température n'est pas uniforme dans toute la pièce... certaines places étant meilleures que d'autres ! Cependant, il n'est pas non plus nécessaire de recourir à une modélisation microscopique et de décrire le mouvement de chaque molécule d'air. Déterminer la taille caractéristique de l'échantillon à considérer. De quelle échelle d'observation s'agit-il ?

1.3 Les états physique de la matière

État solide	État liquide	État gazeux
condensé et souvent ordonné : 	condensé et désordonné : 	dispersé et désordonné : 
- disposition régulière - distances entre entités très faibles (en contact) - forces d'interaction très importantes, nombreux voisins → cohésion	- disposition irrégulière - distances entre entités très faibles (en contact) - forces d'interaction très importantes, nombreux voisins	- entités en agitation perpétuelle, sans position fixe. - distances entre entités très élevées - forces d'interaction très faibles
incompressible indilatable	incompressible indilatable	très compressible dilatable
volume propre forme propre	volume propre pas de forme propre : s'écoule	pas de volume propre pas de forme propre : s'écoule
$V_m \approx 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$V_m \approx 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$V_m \approx 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

États condensés

États fluides

I.4 Le libre parcours moyen

Même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique, les particules microscopiques sont constamment en mouvement. Ces mouvements sont désordonnés et s'amplifient lorsque la température augmente : c'est l'agitation thermique. Une des manifestations de l'agitation thermique est le mouvement brownien, mis en évidence par le physicien français Jean Perrin en 1909 :

« Il suffit d'examiner au microscope de petites particules situées dans un fluide pour observer que chacune d'elles est animée d'un mouvement parfaitement irrégulier. Elle va et vient, s'arrête, repart, monte, descend, remonte encore, sans tendre aucunement vers l'immobilité. C'est là le mouvement brownien. » (expérience filmée ici)

L'explication de ce déplacement aléatoire d'une « grosse » particule ($\approx 1 \mu\text{m}$) lorsqu'elle est immergée dans un fluide, se retrouve soumise aux chocs avec les molécules du fluide qui sont en mouvement d'agitation thermique. Pour estimer la « probabilité » des chocs, on définit une distance caractéristique : le libre parcours moyen.

♥ Définition

Libre parcours moyen ℓ : c'est la distance que parcourt en moyenne une particule dans un corps avant d'entrer en collision avec une particule de ce corps.

ODG à connaître : $\ell \leq 10^{-10}$ m dans un liquide

$\ell \leq 10^{-7}$ m dans un gaz

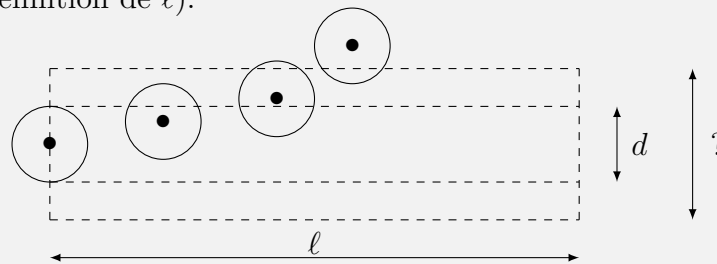


Remarques

- La notion de libre parcours moyen a initialement été introduite en théorie cinétique des gaz, mais on s'en sert aussi en physique des particules pour définir le pouvoir de pénétration d'un faisceau de particules à travers un matériau.
- Le libre parcours moyen 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.

🔪 Démonstration

Libre parcours moyen dans un gaz : On assimile les molécules de gaz à des sphères de diamètre $d \approx 3 \times 10^{-10}$ m. En se déplaçant sur une distance ℓ , une molécule a en moyenne 1 choc avec une autre molécule (par définition de ℓ).



Où se situent les centres des molécules qu'elles rencontrent ?

Quel est le volume occupé par une molécule de gaz à température et pression ambiantes ?

En déduire l'expression puis la valeur numérique du libre parcours moyen ℓ .

I.5 Exemple de lien entre les descriptions micro et macro : la température cinétique

Les systèmes gazeux contenant un très grand nombre de particules, la connaissance des vitesses de toutes les particules est impossible à chaque instant. Cependant la connaissance de quelques caractéristiques générales de la distribution des vitesses permet de décrire plus précisément le comportement des gaz. On définit pour cela le vecteur vitesse moyen et la vitesse quadratique moyenne.

♥ Définitions

— Vecteur vitesse moyen : $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$

— La vitesse quadratique moyenne : $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$.

N = nombre de particules

avec : v_i = vitesse du centre de masse de la particule i en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

u = vitesse quadratique moyenne en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

♥ Définition et formule

Température cinétique : C'est une mesure de l'agitation thermique d'un gaz au niveau microscopique. Elle est reliée à la vitesse quadratique moyenne de particules de ce gaz par :

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}mu^2$$

m = masse d'une particule en kg

u = vitesse quadratique moyenne d'une particule en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

avec : k_B = $1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ = constante de Boltzmann

T = température du gaz en Kelvin (K)

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, la quantité $\frac{1}{2}mu^2$ est l'énergie cinétique d'une particule du gaz (particules ponctuelles en mouvement) : $\mathcal{E}_{c,1\text{mono}} = \frac{3}{2}k_B T$.

💣 Exercice de cours ©

Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène et de diazote dans l'atmosphère.

💡 Remarques

- Cette relation n'est pas une propriété, c'est la **définition** microscopique de la température.
- Ces vitesses quadratiques des gaz sont élevées dans les conditions usuelles, cependant les distances parcourues par les particules sont petites du fait des chocs.
- Au sein d'un mélange gazeux toutes les espèces chimiques n'ont pas la même vitesse quadratique moyenne.
- Dans le cas d'un gaz polyatomique, des contributions dues à la rotation et à la vibration de la molécule s'ajoutent à l'énergie cinétique de translation donc la quantité $\frac{3}{2}k_B T \neq \mathcal{E}_{c,1\text{poly}}$.

II Systèmes thermodynamiques et équilibre

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

♥ Définition

Système thermodynamique : On appelle système une portion de matière séparée du milieu extérieur par une frontière (fictive ou matérielle), qui est constituée d'un trop grand nombre de particules (atomes, ions, molécules), de l'ordre de la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$, pour qu'une description microscopique soit envisageable.

On caractérise les systèmes en fonction de la possibilité ou non des transferts avec l'extérieur :

- Système **isolé** = système qui n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.
- Système **fermé** = système qui peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur, donc la quantité de matière n est constante.
- Système **ouvert** = système qui peut échanger de l'énergie et de la matière avec l'extérieur.

💡 Remarque

La réunion du système et du milieu extérieur constitue l'Univers.

II.2 Grandeur d'état

♥ Définition

Grandeur d'état : c'est une grandeur macroscopique caractérisant l'état d'un système thermodynamique. La valeur d'une grandeur d'état est susceptible d'être modifiée lors d'une transformation du système entre un état initial et un état final.

Les grandeurs d'état peuvent être définies et mesurées dans le système international :

grandeur d'état	symbole	unité SI
masse	m	kg
quantité de matière	n	mol
pression	P	Pa
température absolue	T	K
volume	V	m ³

💡 Remarque

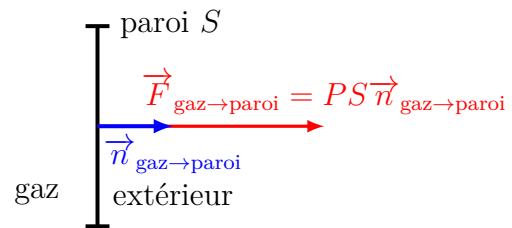
Il faut penser à convertir en unités SI avant de faire les AN :

- Température : θ (°C) = T (K) - T_0 avec $T_0 = 273,15$ K
- Pression : 1 bar = 1×10^5 Pa
- Volume : 1 L = 1×10^{-3} m³

♥ Définition

Pression : elle représente l'intensité de la force F exercée perpendiculairement sur une unité de la surface S :

$$\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = PS \vec{n}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} \Rightarrow P = \frac{F_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}}}{S}$$



La pression s'exprime en Pascal (Pa), équivalent à des $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$.

♥ Définition

Grandeurs intensives et grandeurs extensives :

Grandeur extensive	Grandeur intensive
proportionnelle à la quantité de matière du système : Exemples : Masse m , nombre de moles n , volume V , charge électrique q , etc. additives lors de la réunion de deux systèmes.	indépendante de la quantité de matière du système : Exemples : Température T , pression P , concentration C , masse volumique ρ , etc. ne sont pas additives lors de la réunion de deux systèmes.



Remarques

- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.
- 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.

♥ Définition

Grandeurs molaire et massique : Pour toute grandeur G extensive, on peut définir :

— la **grandeur molaire** associée : $G_m = \frac{G}{n}$, qui s'exprime en unité de $G \cdot \text{mol}^{-1}$

— la **grandeur massique** associée : $g = \frac{G}{m}$, qui s'exprime en unité de $G \cdot \text{kg}^{-1}$



Exercice de cours ©

- Q1. Déterminer le volume molaire d'un gaz assimilé à un gaz parfait sous une pression de 1,0 bar et une température de 25 °C.
- Q2. Déterminer le volume massique de l'air assimilé à un gaz parfait sous une pression de 1,0 bar et une température de 25 °C. En déduire la masse volumique. La comparer à celle de l'eau liquide. On pourra utiliser le fait que l'air est composé, en quantité de matière, de 80 % de diazote et de 20% de dioxygène et les valeurs des masses molaires atomiques de l'azote et de l'oxygène.

II.3 Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ?

♥ Définition

Équilibre thermodynamique : Un système est dit en équilibre thermodynamique macroscopique lorsque :

- toutes les grandeurs d'état sont constantes au cours du temps
- et il n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur à l'échelle macroscopique.

♥ Conditions d'équilibre thermodynamique

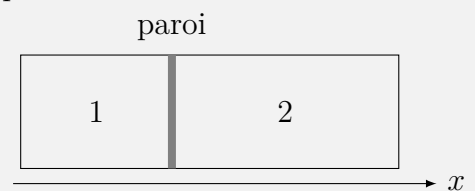
Un système thermodynamique est à l'équilibre s'il y a **conjointement** :

- **équilibre thermique** :
 - la température a une valeur uniforme dans tout le système ;
 - au niveau d'une paroi diathermane (= qui permet les échanges d'énergie par transfert thermique) la température est la même des deux côtés.
- **équilibre mécanique** :
 - la pression a une valeur uniforme dans tout le système.
 - aucun élément mobile ne bouge, notamment les parois mobiles sont à l'équilibre mécanique, ce qui nécessite que les forces qui s'exercent dessus soient de résultante nulle, ce qui est vérifié lorsque les pressions de part et d'autre de la paroi soient égales.
- **équilibre chimique** : les réactions chimiques ont atteint l'équilibre final ;

🔪 Démonstration :

Équilibre des pressions de part et d'autre de la paroi d'un système à l'équilibre mécanique :
On considère deux compartiments contenant chacun la même quantité de gaz, maintenus à la même température et séparés par une paroi mobile. La paroi est initialement bloquée de sorte que le compartiment 2 soit de volume 2 fois plus petit que le volume du compartiment 1. On débloque la paroi, qui se déplace sans frottement avec les parois des compartiments.

- Q1. Faire un bilan des forces sur la paroi mobile.
- Q2. Déterminer la condition sur les pressions dans les deux compartiments quand l'équilibre est atteint.



Exercice de cours (D)

On considère un gaz contenu dans une enceinte cylindrique aux parois inférieure et verticale rigides et fixes, et une membrane supérieure mobile. Une brique de masse m_1 est posée sur la membrane supérieure, de masse m_2 . Déterminer la pression du gaz lorsque la membrane est à l'équilibre.



Au niveau microscopique, on considèrera qu'à l'équilibre thermodynamique :

- Toutes les vitesses moyennes sont indépendantes du temps.
- La densité particulaire $n^* = \frac{N}{V}$ est uniforme.
- La distribution des vitesses est homogène.
- La distribution des vitesses est isotrope, soit $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$.

III Systèmes modèles

À l'équilibre thermodynamique, les grandeurs d'état sont reliées entre elles par une **équation d'état**. Dans certaines conditions, le comportement d'un gaz ou d'une phase condensée réel(le) peut être ramené à celui d'un système modèle, pour lequel l'équation d'état a une forme simple.

III.1 Systèmes gazeux : le gaz parfait

a) Hypothèses du modèle

Modèle

Hypothèses du modèle du gaz parfait :

- les **particules sont ponctuelles** : les dimensions des particules sont négligeables devant la distance moyenne qui les sépare.
- les **particules sont sans interaction entre elles** : la distance intermoléculaire est très grande devant la portée des forces d'interaction.



Remarques

- Tous les gaz ont un comportement qui tend vers celui du gaz parfait aux faibles pressions.
- Ces deux hypothèses découlent du fait que le libre parcours moyen ℓ est très grand devant la taille d'une particule et devant la portée des interactions interparticulaires.

b) Théorie cinétique

Comme vu dans la partie I.5, les systèmes gazeux contenant un très grand nombre de particules, la connaissance des vitesses de toutes les particules est impossible à chaque instant. Cependant la connaissance de quelques caractéristiques générales de la distribution des vitesses permet de décrire plus précisément le comportement des gaz. On utilise donc le vecteur vitesse moyen et la vitesse quadratique moyenne des particules de gaz.

Grâce à la seconde loi de Newton appliqué à un élément de paroi, on peut établir (\rightarrow en TD) la relation entre la pression et la vitesse quadratique moyenne des particules : c'est la pression cinétique.

♥ Définition et formule

Pression cinétique : $P = \frac{1}{3}n^*mu^2$

P = pression en Pa

avec : n^* = densité particulaire = nombre de particules par unité de volume en m^{-3}

u = vitesse quadratique moyenne en $m \cdot s^{-1}$

📌 Démonstration

Vérifier l'homogénéité de la formule de la pression cinétique.

c) Équation d'état du gaz parfait

📌 Démonstration

Utiliser les expressions de la température cinétique et de la pression cinétique pour établir une formule liant la pression, le volume, la quantité de matière et la température d'un gaz parfait à l'équilibre.

♥ Équation du gaz parfait

L'équation d'état des gaz parfaits relie ses grandeurs d'état : $PV = nRT$

P = pression du gaz en Pascal (Pa)

V = volume du gaz en m^3

avec : n = quantité de matière du gaz en mol

T = température du gaz en Kelvin (K)

R = constante des gaz parfaits = $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$



Remarque : Attention aux unités : pas de Litres, de bars, ou de °C!!

III.2 Phases condensées

♥ Définition

Phase condensée indilatable et incompressible : C'est un système dont le volume est constant et ne dépend ni de la pression (incompressible) ni de la température (indilatable).
L'équation d'état est donc :

$$V = \text{cste} = n \times V_{m0}$$

avec n = quantité de matière en mol

et V_{m0} = volume molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, qui a une valeur constante, indépendante de la température et de la pression

IV Énergie interne et capacité thermique

IV.1 Énergie interne

♥ Définition

Énergie interne : c'est l'énergie microscopique du système, on la note U , elle s'exprime en J dans le SI.

Elle est égale à la somme des énergies cinétiques microscopiques (de translation des molécules, de rotation des molécules sur elle-même, de vibration des molécules) et des énergies potentielles d'interactions (intermoléculaires et intramoléculaires).

$$U = \mathcal{E}_{c,\text{micro}} + \mathcal{E}_{p,\text{int}}$$

L'énergie interne possède deux propriétés principales énoncées ci-dessous, qui sont définies par le premier principe (\rightarrow TH2).

♥ Propriétés

- L'énergie interne est une **fonction d'état** :
 - À l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne dépend des variables d'état T, P, V, n , etc. du système thermodynamique, donc si on connaît leur valeur alors on peut en déduire la valeur de U .
 - La variation $\Delta U = U_f - U_i$ de l'énergie interne entre deux états d'équilibre (état initial EI et état final EF) ne dépend que de EI et EF et pas du chemin suivi (transformation suivie) entre ces deux états.
- L'énergie interne est **extensive** et **additive** :
 - U est proportionnelle à n .
 - Soient deux systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 d'énergies internes respectives $U(\Sigma_1)$ et $U(\Sigma_2)$. L'énergie interne du système correspondant à la réunion des systèmes Σ_1 et Σ_2 vaut :
 $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$



Remarque

L'énergie interne étant une grandeur extensive, on peut définir pour un système contenant n moles et de masse m :

- l'énergie interne molaire : $U_m = \frac{U}{n}$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- l'énergie interne massique : $u = \frac{U}{m}$ en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

IV.2 Capacité thermique à volume constant

♥ Définition

Capacité thermique à volume constant : Lors d'une transformation infinitésimale au cours de laquelle seule la température varie de dT (petite variation de température), en maintenant le volume constant, l'énergie interne du système varie de :

$$dU = C_V dT$$

avec C_V (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) la **capacité thermique à volume constant**, qui représente la quantité d'énergie thermique à apporter au système afin d'augmenter de 1 K sa température (en maintenant V constant).

En utilisant une dérivée partielle : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$



Remarque

La capacité thermique à volume constant étant une grandeur extensive, on peut définir les grandeurs intensives suivantes :

- la **capacité thermique molaire à volume constant** $C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- la **capacité thermique massique à volume constant** $c_V = \frac{C_V}{m}$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

IV.3 Gaz parfait

a) Gaz parfait monoatomique

📖 Démonstration

Établir l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique en suivant les étapes ci-dessous :

- ① Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique contenant N particules en fonction de la température T , de N et de la constante de Boltzmann.

- ② Exprimer le nombre N de particules en fonction du nombre de moles.

- ③ En déduire l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique contenant N particules (n moles) en fonction de la température T , de n et de la constante des gaz parfaits, R .

- ④ En déduire les expressions des énergies internes molaire et massique d'un gaz parfait monoatomique.
- ⑤ En déduire les expressions de la capacité thermique à volume constant, de la capacité thermique molaire à volume constant, de la capacité thermique massique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique.



Formule

- L'énergie interne molaire d'un gaz parfait monoatomique s'écrit $U_m(T) = \frac{3}{2}RT$
- La capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait monoatomique s'écrit $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$

b) Première loi de Joule



Première loi de Joule

Première loi de Joule :

- **L'énergie interne molaire U_m d'un gaz parfait ne dépend que de la température :**

$$U_m = U_m(T)$$

- La variation de l'énergie interne molaire d'un gaz parfait, **subissant une transformation quelconque** entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F , s'écrit

$$\Delta U_m = U_m(T_F) - U_m(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} C_{Vm}(T) dT$$

c) Gaz parfait diatomique et polyatomique

Dans le cas de molécules (diatomiques ou polyatomiques), des degrés de libertés supplémentaires ajoutent des contributions à l'énergie (rotation autour de la/les liaison(s), vibration), qui augmentent l'énergie interne du gaz parfait :

- Pour un gaz parfait diatomique, aux températures usuelles, $C_V = \frac{5}{2}nR$.
- Pour un gaz parfait polyatomique, $C_V > \frac{3}{2}nR$



Exercice de cours (E)

Une lampe spectrale, de volume intérieur 3 cm^3 , contient de l'hélium à la température de 300 K sous une pression de $1,0 \times 10^{-2} \text{ bar}$.

- Q1. Déterminer l'énergie interne et la masse de ce gaz.
- Q2. Quelle est la variation d'énergie interne si la température augmente de 15 K ?

IV.4 Phases condensées

Pour une même quantité de particules, plus le volume est petit, plus elles sont proches les unes des autres, donc plus l'énergie potentielle d'interaction microscopique est importante \Rightarrow l'énergie interne d'une phase condensée dépend de son volume V (et de n par son caractère extensif).

De même, plus la température est élevée, plus l'énergie cinétique d'agitation thermique est importante. Ainsi l'énergie interne d'une phase condensée dépend aussi de la température $\Rightarrow U = U(n, T, V) = nU_m(T, V_m)$.

Dans l'hypothèse d'une phase condensée incompressible et indilatable, le volume molaire est constant, indépendant de la température et de la pression.



Formule

L'énergie interne molaire U_m d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de la température : $U_m = U_m(T)$.

La variation de l'énergie interne molaire d'une phase condensée indilatable et incompressible entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F s'écrit

$$\Delta U_m = U_m(T_F) - U_m(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} C_{V_m}(T) dT$$