

# Thermodynamique

## Chapitre 1

### Approche microscopique

# Approche microscopique

Jusqu'à présent nous avons abordé la thermodynamique uniquement de manière phénoménologique c'est-à-dire « de loin ». Or nous savons que la matière est constituée d'une quantité innumérable d'atomes et de molécules. La question se pose donc de savoir s'il est possible de partir de la description microscopique pour retrouver ce que nous avons déjà appris de la thermodynamique. C'est possible et c'est l'objet de la thermodynamique *statistique* qui est une théorie très puissante que nous allons effleurer dans le présent chapitre.

Dans le cadre de ce cours nous allons nous intéresser à la matière la plus simple qui soit : le gaz parfait. Nous commencerons, dans la première partie, par définir des grandeurs macroscopiques usuelles (température, pression, entropie) à partir de considérations microscopiques de manière à retrouver, dans la 2<sup>e</sup> partie, des résultats connus sur les propriétés des gaz parfaits. Nous terminerons par une 3<sup>e</sup> partie dans laquelle nous verrons ce qui se passe quand le modèle microscopique est légèrement modifié.

## I – Définitions microscopiques des grandeurs macroscopiques

### I.1 – Modèle du gaz parfait

#### I.1.i – description

◇ Il faut tout d'abord choisir un modèle pour décrire le gaz parfait au niveau atomique.

Un *modèle* est une construction théorique d'un phénomène physique ouvrant la voie à l'utilisation d'une théorie physique.

◇ Ainsi la Terre peut être *modélisée* pour la gravitation par un point matériel située en son centre ... au moins en première approximation.

◇ Pour le gaz parfait, nous allons prendre un modèle *a priori* qui trouvera sa justification *a posteriori* dans les résultats.

Un gaz parfait monoatomique est modélisé par :

- des molécules ponctuelles ;
- des molécules à symétrie sphérique ;
- des molécules sans aucune d'interaction entre les molécules : ni force à distance, ni force de contact.

◇ Le fait que les molécules soient ponctuelles signifie qu'elles sont géométriquement ponctuelles, *ie.* qu'elles ont un volume nul.

◇ Remarquons cependant que la 2<sup>e</sup> partie du modèle n'est pas intrinsèquement nécessaire. En effet dès qu'il y a une molécule diatomique, la symétrie sphérique est rompue (pour s'en convaincre, il suffit de s'imaginer deux « boules » collées entre elles).

◇ Insistons aussi sur le dernier point : s'il n'y a *aucune* interaction entre les molécules, cela signifie en particulier qu'il n'y a pas de collisions entre elles.

## I.1.ii – hypothèses de nature statistiques

- ◇ Les hypothèses suivantes ne sont pas directement lié au modèle proprement dit du « gaz parfait » mais permettent de faciliter grandement les calculs.
- ◇ Dans le cas où tout se passe bien avec ces simplifications, il sera envisageable de les remettre en cause.

Pour étudier le gaz parfait au niveau microscopique, nous allons considérer :

- qu'il y a un très grand nombre de molécules
- que la densité de molécules  $n^*(M)$  ne dépend pas du point  $M$  considéré
- que la probabilité d'avoir la vitesse  $\vec{v}$  ne dépend pas de l'instant  $t$
- que la probabilité d'avoir la vitesse  $\vec{v}$  ne dépend pas de l'endroit considéré dans le système
- que la probabilité d'avoir la vitesse  $\vec{v}$  ne dépend que de la norme de la vitesse et pas de sa direction

### ★ nombre des molécules

- ◇ Considérer un très grand nombre de molécules permet de faire des *statistiques*, d'où le nom de thermodynamique statistique.
- ◇ À partir de quelques millions de molécules, cela ira et quelques millions, au niveau atomique, c'est très rapidement atteint.
- ◇ Un système *mésoscopique* suffit largement puisque pour un volume d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ , comme la taille d'un atome est de l'ordre de  $10^{-10}$  m, il y a :
  - de l'ordre de  $10^{12}$  molécules pour une phase condensée (solide ou liquide)
  - de l'ordre de  $10^9$  molécules (1000 fois moins) pour un gaz

### ★ densité uniforme

- ◇ Cette hypothèse n'a que peu d'intérêt car la densité est définie pour un volume infinitésimal et que dans un tel volume la densité est uniforme.
- ◇ Dans ces conditions, « au pire », en nous restreignant à un volume mésoscopique, nous pourrions toujours faire en sorte de vérifier cette hypothèse.

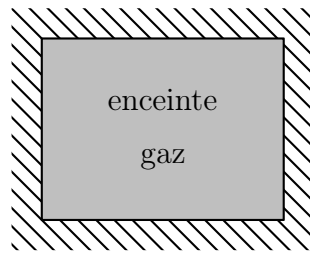
### ★ hypothèses sur la vitesse

- ◇ L'hypothèse sur le fait que la *probabilité* pour une molécule d'avoir telle ou telle vitesse ne dépende pas de  $t$  implique que le système est en régime *stationnaire*.
- ◇ En ajoutant à cela le fait que la *probabilité* pour une molécule d'avoir telle ou telle vitesse ne dépende pas de la position implique que le système globalement *uniforme*.
- ◇ Remarquons que l'hypothèse précédente n'est en rien naturelle car elle signifie qu'une molécule ne ralentit pas ou n'accélère pas près d'une paroi (contrairement à toute personne psychologiquement normalement constituée).
- ◇ « Uniforme » et « stationnaire » impliquent « équilibre ».
- ◇ Enfin, le fait que la *probabilité* pour une molécule d'avoir telle ou telle vitesse ne dépende pas de la direction implique qu'il y a *isotropie* des vitesses.
- ◇ En d'autres termes les différentes molécules n'ont pas plus de raisons d'aller en haut qu'en bas, cela revient notamment à négliger le poids des molécules.

## I.2 – Pression cinétique

### I.2.i – approche microscopique

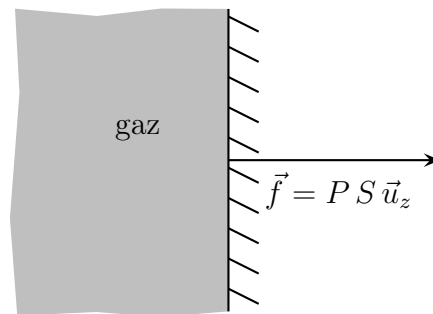
◇ Considérons une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique.



◇ Le but va être d'exprimer la pression  $P$  en fonction de grandeurs microscopiques, *ie.* de grandeurs relatives aux molécules.

◇ Remarquons tout d'abord que la force que le gaz exerce sur un morceau  $S$  de surface s'écrit

$$\vec{f} = P S \vec{u}_z$$



◇ Pour trouver  $P$ , il « suffit » donc de trouver la force que le gaz exerce sur la paroi.

◇ D'habitude, pour trouver une force, nous partons du mouvement du point correspondant et nous appliquons la 2<sup>e</sup> loi de NEWTON avec comme inconnue  $\vec{f}$ .

◇ Or ici, connaître le mouvement de la paroi pose quelques difficultés car au niveau macroscopique la paroi est immobile.

◇ Nous allons donc procéder autrement grâce à la 3<sup>e</sup> loi de NEWTON :

→ nous allons tout d'abord chercher le mouvement d'une particule ;

→ nous en déduisons le mouvement, au niveau microscopique, de l'ensemble du gaz, afin d'obtenir  $d\vec{p}_{\text{gaz}}$  ;

→ puis, avec la 2<sup>e</sup> loi de NEWTON nous trouverons  $\frac{d\vec{p}_{\text{gaz}}}{dt} = \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}}$  ;

→ et enfin avec la 3<sup>e</sup> loi de NEWTON, nous en déduisons  $\vec{f}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = -\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}}$  puis  $P$ .

### I.2.ii – modèle simplificateur

◇ Pour pouvoir faire les calculs plus simplement, nous allons utiliser le modèle suivant :

→ toutes les molécules ont la même vitesse caractéristique notée  $u$  ;

→ les molécules ne se déplacent que dans les 6 sens de l'espace, *ie.* suivant  $\pm\vec{u}_x$ ,  $\pm\vec{u}_y$  ou  $\pm\vec{u}_z$ .

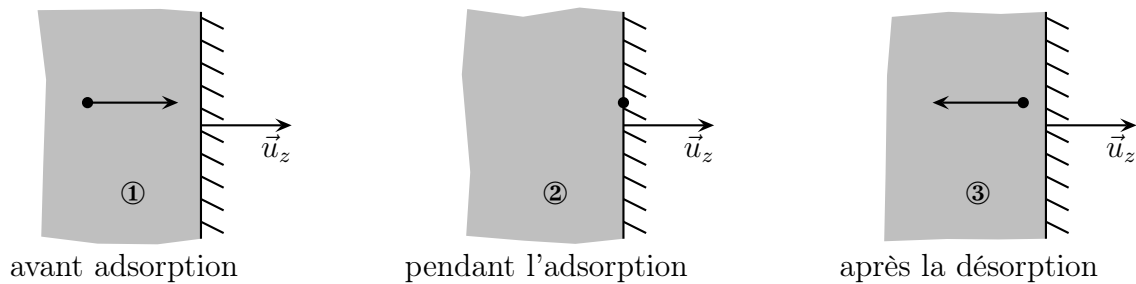
◇ D'après l'hypothèse d'isotropie, comme il y a 6 sens possibles au mouvement des molécules, nous aurons donc  $\frac{1}{6}$  des molécules qui se déplacent suivant  $+\vec{u}_x$ ,  $\frac{1}{6}$  des molécules qui se déplacent suivant  $-\vec{u}_x$ ,  $\frac{1}{6}$  des molécules qui se déplacent suivant  $+\vec{u}_y$ , ...

- ◇ Ce modèle est évidemment simplificateur et ne représente que de loin la réalité.
- ◇ **Nous ne pourrions donc faire confiance qu'à la fonctionnalité du résultat.**

### I.2.iii – un résultat ...

#### ★ variation de la quantité de mouvement d'une molécule

- ◇ Le mouvement d'une molécule qui heurte la paroi se décompose en trois actes :
  - l'approche
  - l'adsorption durant laquelle la molécule reste collée à la paroi
  - l'éloignement après la désorption de la molécule



- ◇ Entre la situation ① et la situation ②, la quantité de mouvement de la molécule a varié de

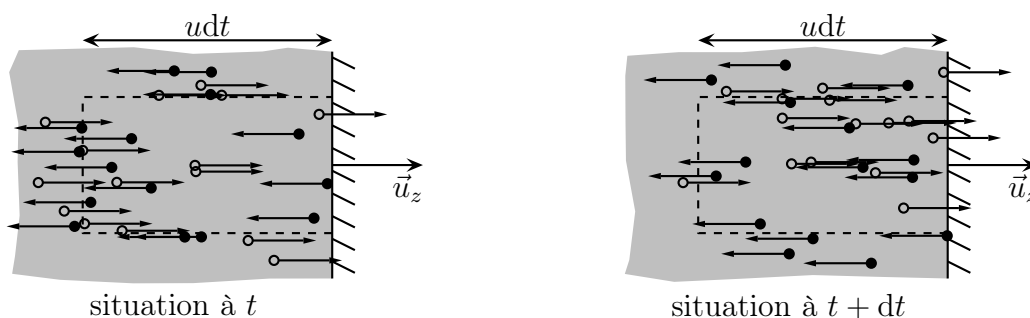
$$\delta \vec{p}_{\text{moléc,ad}} = \vec{0} - m u \vec{u}_z = -m u \vec{u}_z$$

- ◇ Entre la situation ② et la situation ③, la quantité de mouvement de la molécule a varié de

$$\delta \vec{p}_{\text{moléc,désorb}} = m (-u \vec{u}_z) - \vec{0} = -m u \vec{u}_z$$

#### ★ variation de la quantité de mouvement d'une partie du gaz

- ◇ Regardons un morceau de paroi et cherchons la variation de la quantité de mouvement du gaz qui s'y adsorbe ou s'en désorbe pendant  $dt$ .
- ◇ Représentons la situation à  $t$  et à  $t + dt$ .



#### 🕒 Phase d'adsorption

- ◇ Combien de molécules ont percuté la paroi entre  $t$  et  $t + dt$  ?
- ◇ Comme toutes les molécules vont à la même vitesse  $u$ , seules celles contenues dans le cylindre de base  $S$  et de hauteur  $u dt$  auront le temps (pendant  $dt$ ) d'atteindre la paroi.
- ◇ Par définition de la densité moléculaire, il y a  $n^*(t)$  molécules par unité de volume, soit un nombre total de

$$dN_1 = n^*(t) \times S \times u dt$$

◇ Comme seules  $\frac{1}{6}$  des molécules vont vers la droite (cf. isotropie de l'espace), cela donne finalement, un nombre de molécules adsorbées de

$$dN_{\text{ad}} = \frac{1}{6} n^*(t) u S dt$$

◇ Chacune de ces molécules voit sa quantité de mouvement varier de  $\delta \vec{p}_{\text{moléc,ad}}$ , soit une variation totale de quantité de mouvement du gaz de

$$d\vec{p}_{\text{gaz,ad}} = dN_{\text{ad}} \times \delta \vec{p}_{\text{moléc,ad}} = -\frac{1}{6} m n^*(t) u^2 S dt \vec{u}_z$$

### 🕒 Phase de désorption

◇ Il s'agit du même raisonnement.

◇ Les molécules désorbées entre  $t$  et  $t + dt$  sont celles contenues, à  $t + dt$  dans le cylindre de base  $S$  et de hauteur  $u dt$ , car elles n'ont pas eu le temps (pendant  $dt$ ) d'aller plus loin.

◇ Il y a un nombre total de  $dN_2 = n^*(t + dt) \times S \times u dt$  molécules dans le cylindre.

◇ Seules  $\frac{1}{6}$  des molécules vont vers la gauche, ce qui donne un nombre de molécules désorbées de

$$dN_{\text{désorb}} = \frac{1}{6} n^*(t) u S dt$$

◇ Chacune de ces molécules voit sa quantité de mouvement varier de  $\delta \vec{p}_{\text{moléc,désorb}}$ , soit une variation totale de quantité de mouvement du gaz de

$$d\vec{p}_{\text{gaz,désorb}} = dN_{\text{désorb}} \times \delta \vec{p}_{\text{moléc,désorb}} = -\frac{1}{6} m n^*(t + dt) u^2 S dt \vec{u}_z$$

### 🕒 Rassemblement

◇ La variation totale de quantité de mouvement vaut donc

$$\begin{aligned} d\vec{p}_{\text{gaz}} &= d\vec{p}_{\text{gaz,ad}} + d\vec{p}_{\text{gaz,désorb}} \\ &= -\frac{1}{6} m n^*(t) u^2 S dt \vec{u}_z - \frac{1}{6} m n^*(t + dt) u^2 S dt \vec{u}_z \end{aligned}$$

◇ De plus l'hypothèse de stationnarité implique  $n^*(t) = n^*(t + dt)$ , ce qui donne

$$\begin{aligned} d\vec{p}_{\text{gaz}} &= -\frac{1}{6} m n^* u^2 S dt \vec{u}_z - \frac{1}{6} m n^* u^2 S dt \vec{u}_z \\ &= -\frac{1}{3} m n^* u^2 S dt \vec{u}_z \end{aligned}$$

★ **expression de la pression**

◇ Nous avons donc

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{p}_{\text{gaz}}}{dt} &= -\frac{1}{3} m n^* u^2 S \vec{u}_z \\ &= \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}}\end{aligned}\quad \text{2e loi de NEWTON}$$

◇ Puis

$$\begin{aligned}\vec{f}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} &= -\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}} && \text{3e loi de NEWTON} \\ &= \frac{1}{3} m n^* u^2 S \vec{u}_z \\ &= +P S \vec{u}_z && \text{définition de la pression}\end{aligned}$$

◇ Par identification, nous arrivons à

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

◇ En fait, comme le modèle est très simplificateur, le résultat obtenu est « seulement » :

$$P \propto m n^* u^2$$

**I.2.iv – ... miraculeux**

La pression cinétique exercée par un gaz parfait s'écrit

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{où :}$$

- $n^*$  est la densité particulaire des molécules
- $m$  est la masse d'une molécule
- $u$  est la vitesse quadratique moyenne

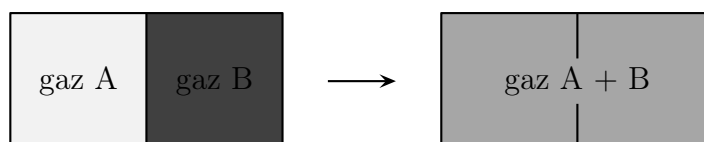
◇ La vitesse quadratique moyenne est définie par :

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

**I.3 – Température cinétique****I.3.i – objectif**

◇ Le but est de trouver une loi du type  $T = \text{qqch}$  où qqch fait intervenir des grandeurs microscopiques

◇ Considérons le mélange de deux gaz différents.



- ◇ Il est possible de prouver qu'à l'équilibre, *ie.* une fois que toutes les grandeurs sont bien uniformes, les énergies cinétiques moyennes des deux types de molécules sont égales

$$\langle e_{c,1} \rangle = \langle e_{c,2} \rangle$$

- ◇ L'énergie cinétique moyenne peut s'écrire en fonction de la vitesse quadratique moyenne :

$$\langle e_{c,1} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_1 u_1^2$$

- ◇ Cela implique, puisqu'il y a équilibre thermique

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 \quad \rightsquigarrow \quad T \propto m u^2$$

### I.3.ii – définition adoptée

Pour un gaz parfait monoatomique la température cinétique  $T$  est telle que

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{où}$$

- $\langle e_c \rangle$  est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule
- $k_B$  est la constante de BOLTZMANN

⊛ cette définition n'est valable que pour le gaz parfait **mono**atomique. Nous verrons le cas des molécules diatomiques plus loin.

- ◇ Nous voyons que pour le gaz parfait monoatomique le mouvement microscopique des molécules est directement relié à la température, il s'agit là en fait d'une loi universelle.

L'*agitation thermique* est le mouvement incessant des molécules au niveau microscopique à l'origine du concept de la température.

⊛ le mouvement d'ensemble, *ie.* le mouvement macroscopique des molécules n'est pas considéré comme de l'agitation thermique.

## I.4 – Entropie statistique

### I.4.i – des microétats pour un macroétat

Un *macroétat* d'un système est défini par l'ensemble de ses paramètres macroscopiques  $P, V, T, \dots$

Le nombre de paramètres d'un macroétat est très limité.

Un *microétat* d'un système est défini par l'ensemble des paramètres associés à chaque molécule qui le compose.



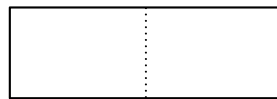
- ◇ Une molécule monoatomique est parfaitement définie par sa position  $\vec{r}_i$  et sa vitesse  $\vec{v}_i$ .
- ◇ Comme vitesse et position sont des vecteurs, chacun nécessite la donnée de 3 nombres.

Pour un système composé de molécules monoatomique il y a  $6N$  paramètres dans un microétat où  $N$  est le nombre de molécules.

- ◇ Avec  $N \simeq 6 \times 10^{23}$ , nous comprenons aisément qu'il s'agit là de nombre inimaginables au sens propre du terme.

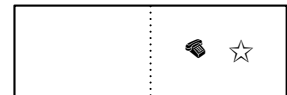
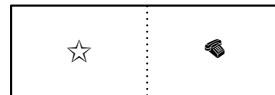
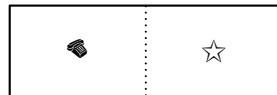
### ★ système à 2 molécules et deux états

- ◇ Considérons une enceinte où la seule possibilité pour les molécules est d'être soit à gauche soit à droite et plaçons deux molécules dans cette enceinte.

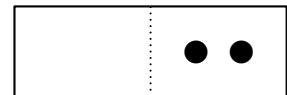
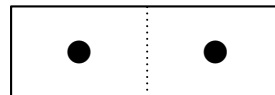
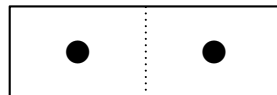
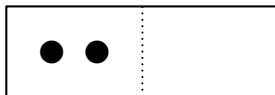


avec ♣ et ☆

- ◇ Nous avons alors 4 possibilités



- ◇ Les molécules étant en réalité indiscernables, tout se passe en fait comme si nous avions



- ◇ En d'autres termes nous avons ici :

→ 3 macroétats

→ 4 microétats

### ★ système à $N$ molécules et deux états

- ◇ Le lecteur vérifiera aisément qu'il existe  $N + 1$  macroétats et  $2^N$  microétats.
- ◇ Un exemple *in extenso* du cas de 6 molécules est dessiné en annexe.
- ◇ Nous voyons bien que le nombre de microétats augmente considérablement plus vite que le nombre de macroétats.

## I-4.ii – évolution d'un système

- ◇ Les molécules sont tout le temps en mouvement à cause de l'agitation thermique ce qui signifie que les microétats évoluent tout le temps.
- ◇ Nous arrivons là au cœur de la physique statistique, à une de ses lois principales.

Chaque microétat a autant de chance d'exister qu'un autre.

- ◇ En ajoutant à cela une hypothèse un peu plus forte qui consiste à dire qu'un système va statistiquement « explorer » tous les microétats, alors pour étudier l'évolution d'un système, il suffira d'étudier les microétats.
- ◇ Notons que la propriété précédente n'a rien d'immédiat. C'est un peu comme supposer qu'en lançant une boule de billard dans un billard idéal sans frottement la boule passerait par **tous** les points du billard.

### I-4.iii – formule de BOLTZMANN

#### ★ loi

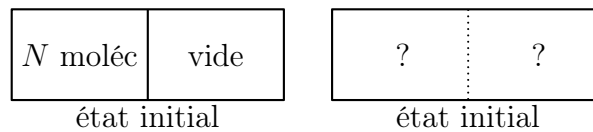
L'entropie d'un système s'écrit

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{où}$$

$\Omega$  est le nombre de microétats d'un système.

#### ★ application à la détente de JOULE – GAY-LUSSAC

◇ Considérons la détente de JOULE – GAY-LUSSAC.



◇ Pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC nous avons :

- à l'état initial toutes les molécules sont à gauche et ne peuvent être qu'à gauche, le nombre de microétat est donc  $\Omega = 1$
- à l'état final les molécules peuvent être n'importe où et ce de manière **équiprobable**, autrement dit il y a  $2^N$

◇ La variation d'entropie s'écrit donc

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{fin}} - S_{\text{init}} &&= k_B \ln(2^N) - k_B \ln(1) \\ &= k_B N \ln 2 &&= k_B \times \mathcal{N}_A \times n \times \ln 2 \\ &= n R \ln 2 \end{aligned}$$

◇ Le lecteur vérifiera qu'il s'agit bien là du résultat trouvé par l'approche phénoménologique.

☛ *Remarque* : en tenant compte des microétats complets des molécules (position « exacte » dans chaque enceinte et vitesse des molécules) le résultat aurait été le même mais un peu plus lourd à établir notamment dans le décompte des microétats.

#### ★ 3<sup>e</sup> principe de la thermodynamique

L'entropie d'un cristal de corps pur tend vers 0 quand la température tend vers 0.

◇ Cela s'explique par le fait que lorsque  $T$  tend vers 0, les molécules ne bougent plus et si les molécules ne bougent plus il n'y a plus qu'un seul microétat accessible : celui dans laquelle elles sont.

☛ *Remarque* : il s'agit là d'une loi valable pour des corps simples. Dans le cas de molécules complexes, de mélanges de molécules et / ou d'effet magnétiques, il n'est pas impossible de remettre en cause le 3<sup>e</sup> principe de la thermodynamique.

#### ★ interprétation statistique de l'entropie

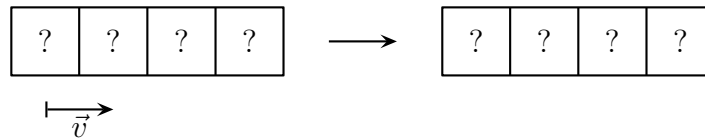
◇ Comme  $\Omega$  représente le nombre de microétats accessibles et que l'entropie est directement reliée à ce nombre, nous pouvons dire que l'entropie représente le nombre de microétats accessibles.

L'entropie représente le désordre **dans l'espace des phases** d'un système.

⊛ il est très fréquent de lire dans les livres de vulgarisation que l'entropie représente le « désordre » sans autre précision. Ce n'est pas faux, mais cela induit une représentation fautive de ce qu'est l'entropie.

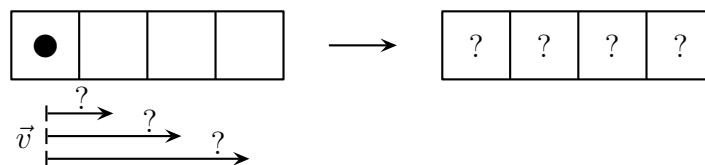
◇ Le désordre caractérise en fait l'incapacité de prévoir la suite.

◇ Regardons ce qu'il en est d'un système où la position est inconnue alors que la vitesse est connue.



◇ Nous constatons que le « futur » est inconnu : le désordre est bel et bien là.

◇ Il en est de même si c'est la vitesse qui est inconnue.



◇ Là aussi le « futur » est inconnu ce qui prouve que le désordre est présent.

## II – Propriétés des gaz parfaits monoatomiques

### II.1 – Équation d'état

◇ Nous avons montré que

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

◇ Nous avons en plus défini la température par

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \rightsquigarrow \quad \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \rightsquigarrow \quad m u^2 = 3 k_B T$$

◇ En remplaçant dans l'expression de la pression cinétique nous obtenons

$$P = n^* k_B T$$

◇ Comme le gaz étudié est supposé uniforme, la densité particulaire s'écrit  $n^* = \frac{N}{V}$  où  $N$  est le nombre de molécules et  $V$  le volume total, ce qui donne

$$P = \frac{N}{V} k_B T = \frac{\mathcal{N}_A n}{V} k_B T = \frac{1}{V} \times (\mathcal{N}_A k_B) T = \frac{n R T}{V} \quad \rightsquigarrow \quad P V = n R T$$

◇ Il s'agit là de l'équation d'état bien connue!

### II.2 – Énergie interne

#### II.2.i – la fonction

◇ Rappelons que nous avons posé dans le chapitre traitant du premier principe que l'énergie interne s'écrivait

$$U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{int}} \quad \text{où}$$

→  $E_{c,\text{micro}}$  est l'énergie cinétique des molécules au niveau microscopique

→  $E_{p,\text{int}}$  est l'énergie potentielle due aux interactions intérieures

◇ Ici comme le gaz est parfait, il n'y a pas d'interaction intérieure et donc  $E_{p,\text{int}} = 0$ .

◇ De plus l'énergie cinétique au niveau microscopique n'est ni plus ni moins que l'énergie cinétique associée à l'agitation thermique.

◇ Dans ces conditions l'énergie interne s'écrit

$$U_{\text{GPMo}} = N \times \langle e_c \rangle = N \times \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \times n \mathcal{N}_A k_B T$$

◇ Et ainsi nous trouvons

$$U_{\text{GPMo}} = \frac{3}{2} n R T$$

Pour un gaz parfait monoatomique l'énergie interne s'écrit

$$U_{\text{GPMo}} = \frac{3}{2} n R T$$

- ◇ Remarquons que ce résultat est plus général que celui que nous avons vu avec le premier principe car ici nous avons l'expression de  $U$  alors qu'avec le premier principe nous n'exprimons que des *variations* d'énergie.

### II.2.ii – lois de JOULE

- ◇ Comme la première loi de JOULE est « L'énergie interne ne dépend que de la température » nous pouvons dire

Un gaz parfait monoatomique obéit à la 1<sup>re</sup> loi de JOULE.

- ◇ De plus avec la définition de l'enthalpie et l'équation d'état des gaz parfaits

$$H_{\text{GPMo}} = U_{\text{GPMo}} + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

Un gaz parfait monoatomique obéit à la 2<sup>e</sup> loi de JOULE.

### II.2.iii – capacités thermiques

- ◇ Avec la définition de la capacité thermique à volume constant nous avons

$$C_V \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \stackrel{\text{GPMo}}{=} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR \quad \rightsquigarrow \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

- ◇ Il s'agit là d'un résultat connu.

- ◇ Pour la capacité thermique à pression constante, nous avons là aussi

$$C_V \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \stackrel{\text{GPMo}}{=} \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2}nR \quad \rightsquigarrow \quad C_{P,m} = \frac{5}{2}R$$

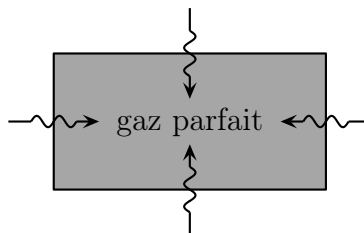
- ◇ Ce qui là aussi et sans surprise un autre résultat connu.

## II.3 – Transferts énergétiques au niveau macroscopique

### II.3.i – transferts thermiques

#### ★ situation

- ◇ Considérons une enceinte contenant un gaz parfait recevant de l'énergie par transfert thermique.

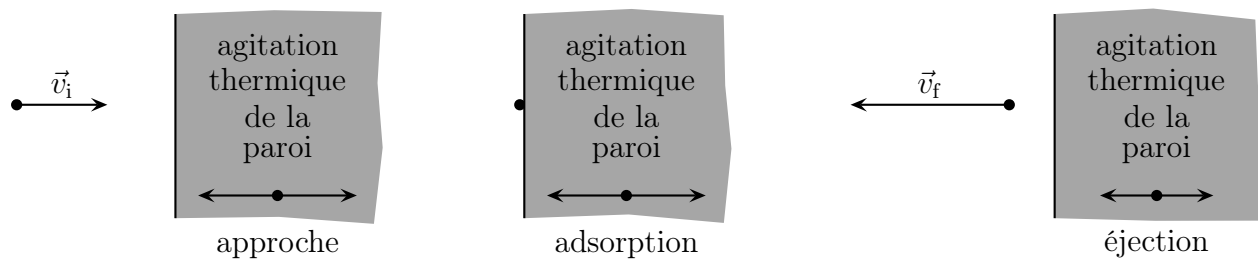


- ◇ Comme l'enceinte est de volume constant, le premier principe s'écrit

$$dU = \delta W + \delta Q > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dU = C_V dT > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dT > 0$$

### ★ interprétation microscopique

- ◇ Regardons ce qui se passe au niveau des parois pour une molécule en représentant l'oscillation des molécules de la paroi, *ie.* leur agitation thermique.



- ◇ Comme la température augmente, cela signifie que

$$\langle e_{c,f} \rangle > \langle e_{c,i} \rangle \quad \rightsquigarrow \quad \langle v_f^2 \rangle > \langle v_i^2 \rangle$$

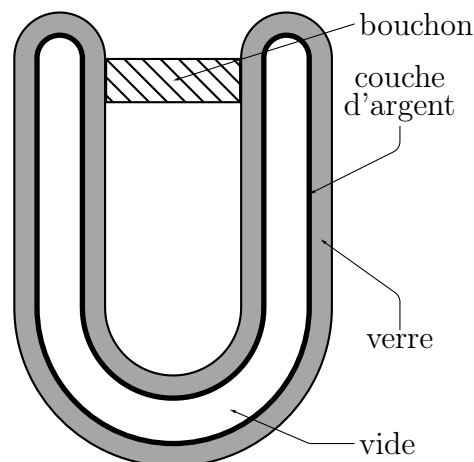
- ◇ Cette énergie supplémentaire provient des parois qui « éjectent » les molécules adsorbées avec une vitesse plus importante que celle qu'elle avaient en arrivant, un peu à l'instar d'un trampoline.  
 ◇ Remarquons que cet échange énergétique se fait dès que deux molécules peuvent être en contact, c'est bien de la *conduction*.

### ★ paroi adiabatique

- ◇ Pour éviter les transferts thermiques, il faut donc éviter les contacts ... c'est impossible.

Une paroi parfaitement adiabatique n'existe pas, même théoriquement.

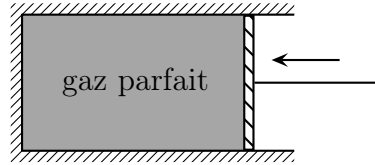
- ◇ Autrement dit, toute transformation adiabatique n'est qu'une approximation qui consiste à faire en sorte que la transformation se déroule bien plus rapidement que les transferts thermiques ce qui, au passage, peut fort bien être une excellente approximation.  
 ◇ Le mieux qu'il est possible de faire est de mettre le moins de molécules en contact par exemple en isolant deux parois par du (presque) vide.  
 ◇ En argentant les parois ainsi séparées il est possible de supprimer en très grande majorité les transferts thermiques radiatifs.  
 ◇ Il ne reste plus qu'à interdire les transferts thermique par convection en bouchant le tout.  
 ◇ Nous obtenons une bouteille thermos.



### II.3.ii – piston mobile

★ **situation**

- ◇ Considérons une enceinte adiabatique (au restriction précédentes près) fermée par un piston mobile et contenant un gaz parfait.
- ◇ Le piston mobile comprime le gaz parfait.

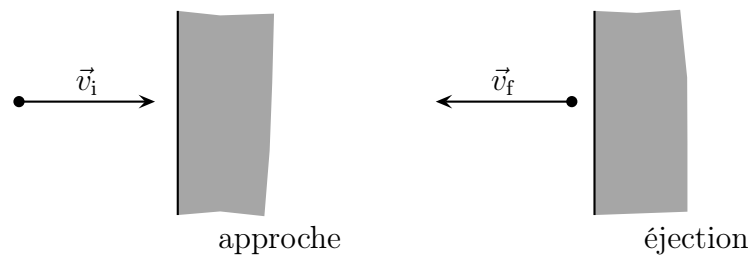


- ◇ Le premier principe appliqué au gaz s'écrit alors

$$dU = \delta Q + \delta W > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dU = C_V dT > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dT > 0$$

★ **effet raquette**

- ◇ Regardons tout d'abord ce qui se passe dans le référentiel lié à la raquette.
- ◇ Une molécule de gaz est adsorbée, attend un peu puis est désorbée à la même vitesse.

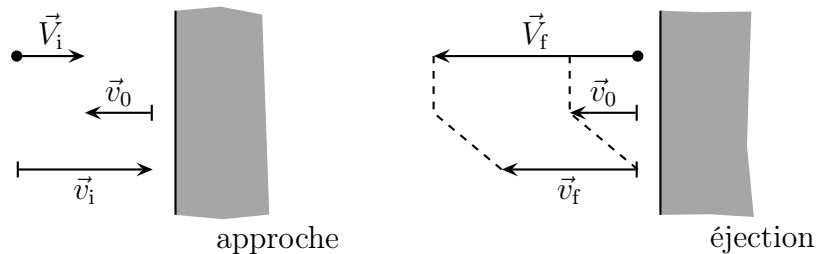


- ◇ Dans ces conditions

$$\langle v_{\text{piston}}^2 \rangle = \langle v'_{\text{piston}}{}^2 \rangle$$

- ◇ Dans le laboratoire la situation est différente car il faut tenir compte de la loi de composition des vitesses qui s'écrit, en notant  $v_0$  la vitesse du piston par rapport au laboratoire

$$\vec{V} = \vec{v} + \vec{v}_0$$



- ◇ Nous avons alors pour la situation initiale

$$\vec{V}_i = \vec{v}_i + \vec{v}_0 \quad \rightsquigarrow \quad \vec{v}_i = \vec{V}_i - \vec{v}_0$$

- ◇ Et pour la situation finale

$$\vec{V}_f = \vec{v}_f + \vec{v}_0 \quad \rightsquigarrow \quad \vec{v}_f = \vec{V}_f - \vec{v}_0$$

◇ Or nous savons que  $\vec{v}_f = -\vec{v}_i$  ce qui donne

$$\vec{V}_f - \vec{v}_0 = -\vec{V}_i + \vec{v}_0 \quad \rightsquigarrow \quad \vec{V}_f = -\vec{V}_i + 2\vec{v}_0$$

◇ Et ainsi si  $\vec{v}_0$  est dans le sens de  $-\vec{V}_i$ , *ie.* si la paroi se dirige vers le gaz (compression), alors :

→  $\|\vec{V}_f\| > \|\vec{V}_i\|$

→ et donc  $\langle e_{c,f} \rangle > \langle e_{c,i} \rangle$

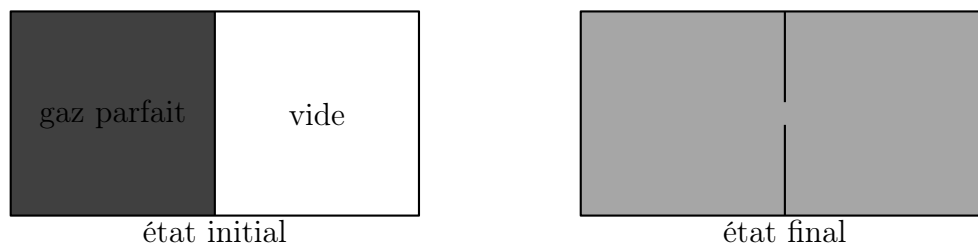
→ soit finalement  $T_f > T_i$

◇ Le lecteur pourra vérifier que si  $\vec{v}_0$  est dans le sens opposé à  $-\vec{V}_i$ , alors il y a détente et  $T$  a tendance à diminuer.

### II.3.iii – détente de JOULE – GAY-LUSSAC

#### ★ rappels

◇ La situation est la suivante.

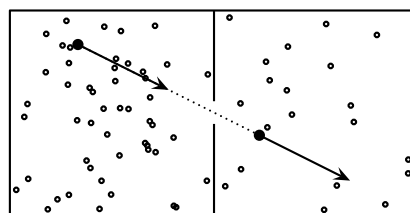


◇ Des molécules initialement confinées dans l'enceinte de gauche peuvent passer dans l'enceinte de droite qui était initialement vide.

◇ Nous avons montré que dans ces conditions  $T_i = T_f$ .

#### ★ interprétation

◇ En regardant au niveau microscopique, nous pouvons constater que les molécules passent « sans encombre » dans la partie droite.



◇ Autrement dit

$$v_{\text{après}} = v_{\text{avant}} \quad \rightsquigarrow \quad \langle e'_c \rangle = \langle e_c \rangle \quad \rightsquigarrow \quad T' = T$$



## III – Modification du modèle

### III.1 – Gaz parfait non monoatomique

#### III.1.i – description

- ◇ Nous allons faire exactement les mêmes hypothèses de nature physique à une près.
- ◇ Pour un gaz parfait diatomique, nous allons considérer :
  - des molécules ponctuelles
  - des molécules sans interaction
  - des molécules **sans** symétrie sphérique
- ◇ En d'autres termes, tout se passe un peu comme les dipôles qui étaient considérés ponctuels **mais** pour lesquels nous pouvions considérer un « devant » et un « derrière » grâce au moment dipolaire.
- ◇ Il est en de même pour les molécules non monoatomiques de gaz parfait : elles restent ponctuelles mais il est possible de définir un axe privilégié.

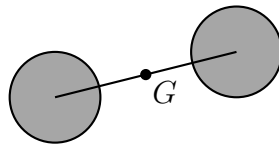
#### III.1.ii – énergie interne

##### ★ un résultat fondamental

- ◇ Au niveau de l'énergie interne, comme les molécules sont sans interaction, il ne reste là aussi que l'énergie cinétique :

$$U = E_{c,\text{micro}} + \cancel{E_{p,\text{int}}} = N \times \langle e_c \rangle$$

- ◇ Regardons d'un peu plus près une molécule diatomique.



- ◇ Le théorème de KOENIG peut s'écrire pour chaque molécule

$$E_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + E_c^*$$

- ◇  $E_c^*$  représente l'énergie cinétique associée à la rotation propre de la molécule ce qui fait qu'ici il y a deux axes de rotation possibles.

L'énergie cinétique moyenne associée à chaque degré de description d'une molécule s'écrit

$$\langle e_{c,DD} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

- ◇ Ce résultat est évidemment admis.

##### ★ des résultats connus

- ◇ Ici la molécule a 5 degrés de description : 3 pour la position du centre de masse et deux pour les deux rotations propre.
- ◇ Nous avons donc pour un gaz parfait diatomique

$$\langle e_c \rangle = (3 + 2) \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

◇ Puis, comme nous l'avons fait pour le gaz parfait monoatomique, nous trouvons

$$U_{\text{GPDi}} = N \times \langle e_c \rangle = \frac{5}{2} n R T \quad \text{et} \quad H_{\text{GPDi}} = \frac{7}{2} n R T$$

◇ Et nous retrouvons aussi

$$C_{V,m,\text{GPDi}} = \frac{5}{2} \quad \text{et} \quad C_{P,m,\text{GPDi}} = \frac{7}{2}$$

### ★ et l'élongation ?

◇ En fait, la situation est un peu plus complexe.

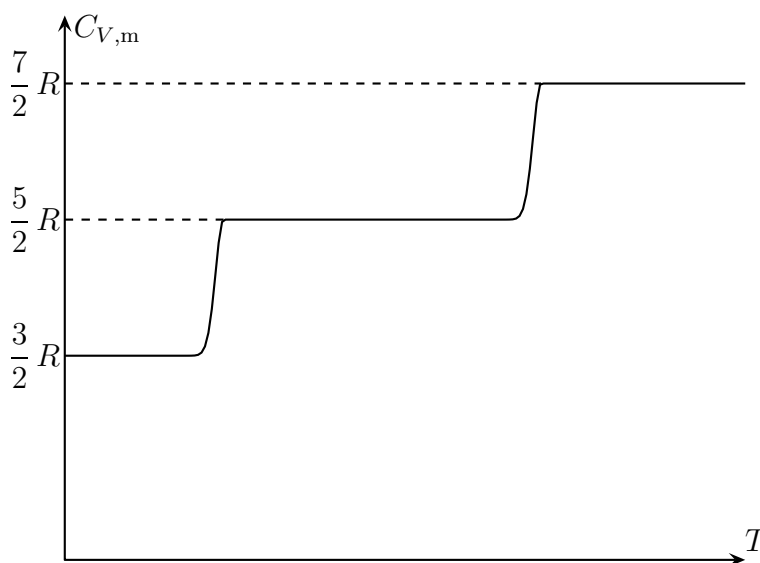
◇ Les lois de la mécanique quantiques sont telles que si une énergie minimale n'est pas disponible, des degrés de liberté peuvent être « gelés ».

◇ C'est pourquoi aux températures usuelles, il n'y a pas d'oscillations des deux atomes constituant la molécule diatomique : il y a bien 5 degrés de description (3 de translation et deux de rotation).

◇ En revanche, à haute température, les oscillations deviennent possibles, le nombre de degrés de description d'une molécule aussi et, par conséquent, l'énergie interne change : il faut rajouter un degré de description (l'oscillation propre) et un terme d'énergie potentielle d'interaction qui va apparaître dans le terme d'énergie interne sous la forme  $\frac{RT}{2}$ .

◇ De même à trop basses températures, il n'y a plus assez d'énergie pour faire tourner la molécule sur elle-même : il n'y a plus que 3 degrés de description ce qui a, là aussi, des conséquences sur l'énergie interne.

◇ Nous pouvons représenter qualitativement l'énergie interne de la manière suivante.



### III.1.iii – équation d'état

◇ C'est un peu plus compliqué à démontrer.

◇ Nous admettons que l'équation d'état est la même à savoir  $PV = nRT$ .

## III.2 – molécules non ponctuelles

### III.2.i – origine physique

◇ Chaque atome occupe à peu de chose près la place qu'occupe son nuage électronique.

- ◇ Lorsque deux nuages électroniques commencent à se recouvrir, il y a des interactions qui apparaissent qui peuvent s'interpréter comme une répulsion électrostatique des électrons.
- ◇ La plupart du temps cette répulsion se modélise de manière plus simple.

Le modèle des sphères dures consiste à représenter chaque molécule par une boule de billard.

### III.2.ii – traduction

- ◇ Si chaque molécule occupe une certaine place alors cela diminue le volume accessible aux autres molécules.
- ◇ En notant  $\mathcal{V}$  le volume d'une molécule, le volume total réellement occupé par le gaz s'écrit

$$V_{\text{occ}} = N \mathcal{V} = n \mathcal{N}_A \mathcal{V} \stackrel{\text{not}}{=} n b$$

- ◇ Ainsi, pour chaque molécule, il ne reste en réalité que le volume  $V_{\text{accessible}} = V - n b$ .
- ◇ L'équation d'état se réécrit alors tout naturellement

$$P(V - n b) = n R T$$

- ◇ Avec des mesures précises de  $P$ ,  $V$  et  $T$ , il est possible de remonter à

$$b = \mathcal{N}_A \mathcal{V} = \mathcal{N}_A \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{moléc}}^3$$

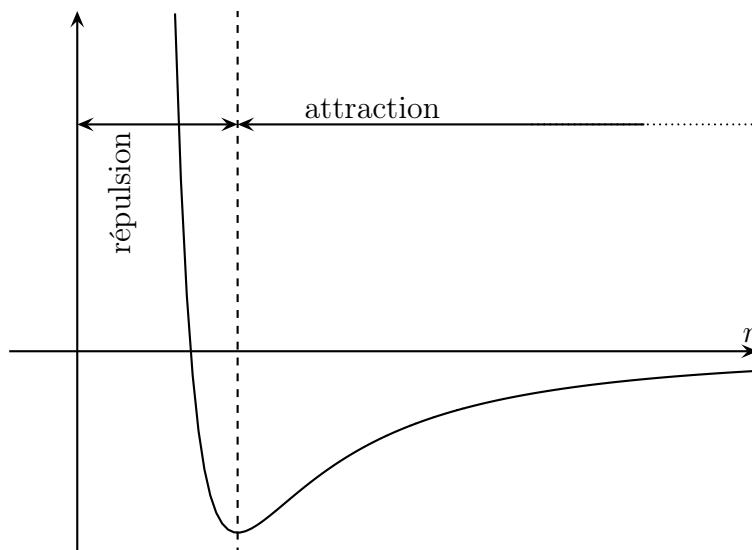
- ◇ Autrement dit il est possible d'accéder à la taille d'une molécule rien qu'avec des mesures de  $P$ ,  $V$  et  $T$ .

## III.3 – des molécules en interaction

### III.3.i – origine physique

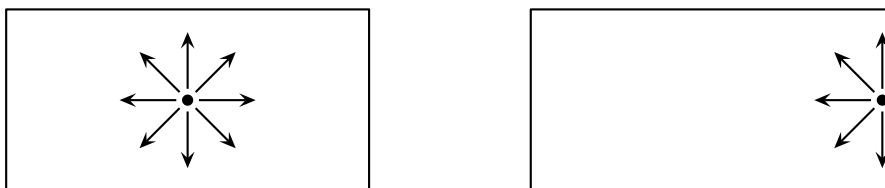
- ◇ Les molécules sont globalement neutre et ne présente *a priori* pas de moment dipolaire.
- ◇ Toutefois les fluctuations inhérentes à la physique quantiques font que toutes les molécules présentent fugacement un moment dipolaire.
- ◇ De là ce moment va engendrer un champ électrique qui va induire un moment dipolaire chez les autres molécules qui vont alors subir une force de résultante non nulle et attractive.
- ◇ Cette interaction est représentée

- par une énergie potentielle en  $\frac{1}{r^{12}}$  à courte distance de manière à modéliser le caractère répulsif
- par une énergie potentielle en  $-\frac{1}{r^{12}}$  à courte distance de manière à modéliser le caractère attractif



### III.3.ii – conséquence sur la pression

- ◇ Regardons les forces subies par une molécule de la part de ses congénères.
- ◇ Lorsque la molécule cible est au « milieu » de l'enceinte, la résultante des forces qu'elle subie est nulle.



- ◇ En revanche quand cette molécule est proche d'une paroi la résultante est vers l'intérieur du gaz.
- ◇ Cela va avoir pour conséquence de ralentir la molécule juste avant qu'elle ne heurte la paroi.
- ◇ Autrement dit l'impact de la molécule et par voie de conséquence la pression exercée par le gaz sera plus faible dans le cas de molécules en interaction que dans le cas de molécules sans interaction.
- ◇ Ainsi nous pouvons écrire la pression sous la forme

$$P_{\text{réelle}} = P_{\text{cinétique}} + P_{\text{moléculaire}} \quad \text{avec} \quad P_{\text{moléculaire}} < 0$$

### III.3.iii – traduction

- ◇ La pression moléculaire caractérise l'effet de la modification des chocs des molécules sur la paroi, nous pouvons dire qu'elle est proportionnelle à deux choses :
  - au nombre de chocs sur la paroi, *ie.* au nombre molécules  $n_1$  qui vont taper la paroi
  - au ralentissement subie par chaque molécule, *ie.* au nombre  $n_2$  de molécules qui vont attirer celles qui heurtent la paroi
- ◇ Nous pouvons donc écrire  $P_{\text{moléculaire}} = -\kappa n_1 n_2$ .
- ◇ Or  $n_1$  et  $n_2$  sont des nombres de molécules qui ne peuvent qu'être proportionnels à la densité moléculaires.
- ◇ Cela donne finalement

$$n_1 = \alpha_1 n^* \quad \text{et} \quad n_2 = \alpha_2 n^* \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{moléculaire}} = -\kappa \alpha_1 \alpha_2 n^* n^* \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{moléculaire}} \stackrel{\text{not}}{=} -a \frac{n^2}{V^2}$$

◇ L'équation d'état d'un tel gaz s'écrit donc

$$P_{\text{cin}} \times V = nRT \quad \rightsquigarrow \quad \left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) V = nRT$$

## III.4 – gaz de VAN DER WAALS

### III.4.i – équation d'état

◇ Un gaz de VAN DER WAALS obéit à l'équation d'état

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

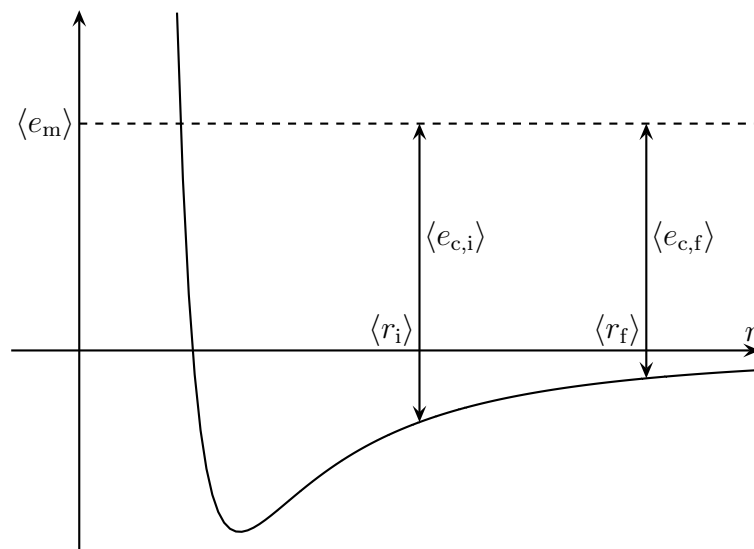
◇ Dans ce modèle, les molécules sont non ponctuelles et interagissent les unes sur les autres.

### III.4.ii – transformation à énergie constante

#### ★ Interprétation en terme énergétique

◇ Envisageons la détente de JOULE – GAY-LUSSAC qui se passe à énergie interne constante donc à énergie moyenne moléculaire constante.

◇ Représentons-cela sur un graphique.



◇ Comme après la détente le gaz occupe plus de place, il est naturel de dire que la distance moyenne des particules augmente de  $\langle r_i \rangle$  à  $\langle r_f \rangle$ .

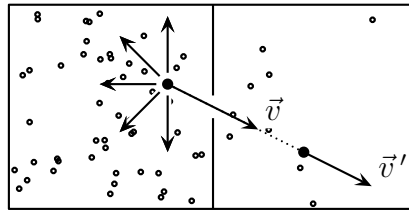
◇ Dans ces conditions l'énergie potentielle augmente.

◇ Et comme l'énergie totale moyenne reste constante, l'énergie cinétique moyenne ne peut que diminuer de  $\langle e_{c,i} \rangle$  à  $\langle e_{c,f} \rangle$ .

◇ Dans ces conditions  $T_f < T_i$ .

#### ★ Interprétation en terme de force

◇ Regardons une molécule en train de passer dans l'enceinte de droite, plutôt vide.



- ◇ Comme elle s'éloigne de l'ensemble des molécules, elle a tendance à subir de la part de celles-ci une force globalement vers la gauche.
- ◇ Elle se voit donc ralentie ce qui explique la diminution de son énergie cinétique et donc la baisse de température.

## III.5 – Et pour un liquide

### III.5.i – la pression est inadaptée ...

- ◇ Calculons la pression cinétique d'un liquide

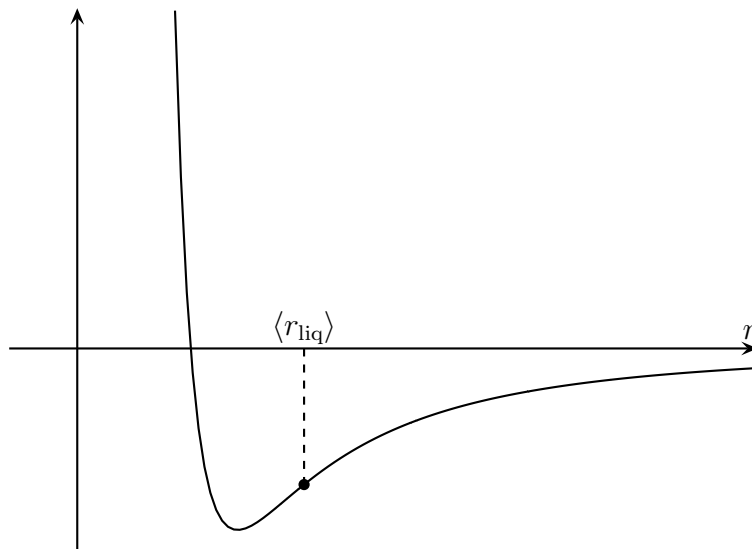
$$P_{\text{cin,liq}} = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

- ◇ Comme la densité moléculaire est 1 000 fois plus importante que pour les gaz, nous pouvons en déduire tout de suite que pour des conditions usuelles

$$P_{\text{cin,liq}} \simeq 1\,000 \text{ bar}$$

### III.5.ii – ... mais cela s'explique

- ◇ En fait dans un liquide les molécules sont très proches les unes des autres ce qui fait qu'il n'est plus possible de négliger les interactions entre elles.



- ◇ La distance moyenne est si petite que le point moyen représentant la situation d'une molécule se situe dans une zone de forte pente de l'énergie potentielle, *ie.* dans une zone de forte attractivité intermoléculaire.

Dans un liquide, les différentes molécules s'attirent très fortement les unes les autres.

◇ Pour cette raison nous avons

$$P_{\text{réelle}} = P_{\text{cin}} + \underbrace{P_{\text{moléculaire}}}_{=-999 \text{ bar}}$$

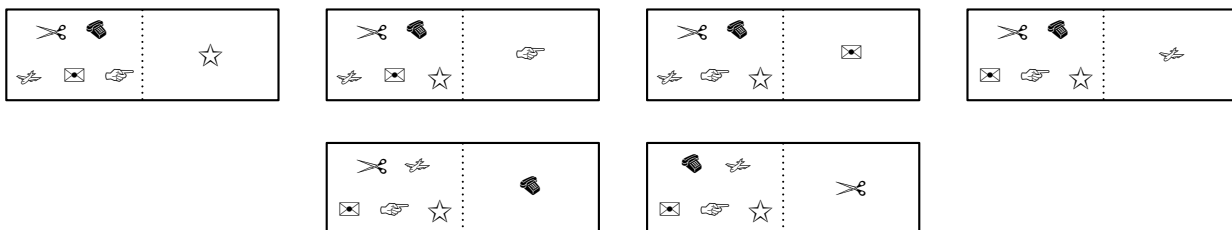
◇ Nous comprenons aussi pourquoi il est si difficile de comprimer un liquide : non pas parce que les molécules se repoussent mais parce qu'en diminuant la distance moyenne des molécules, l'attraction est moindre et la pression moléculaire chute (en valeur absolue).

# A – Système de 6 molécules à deux états

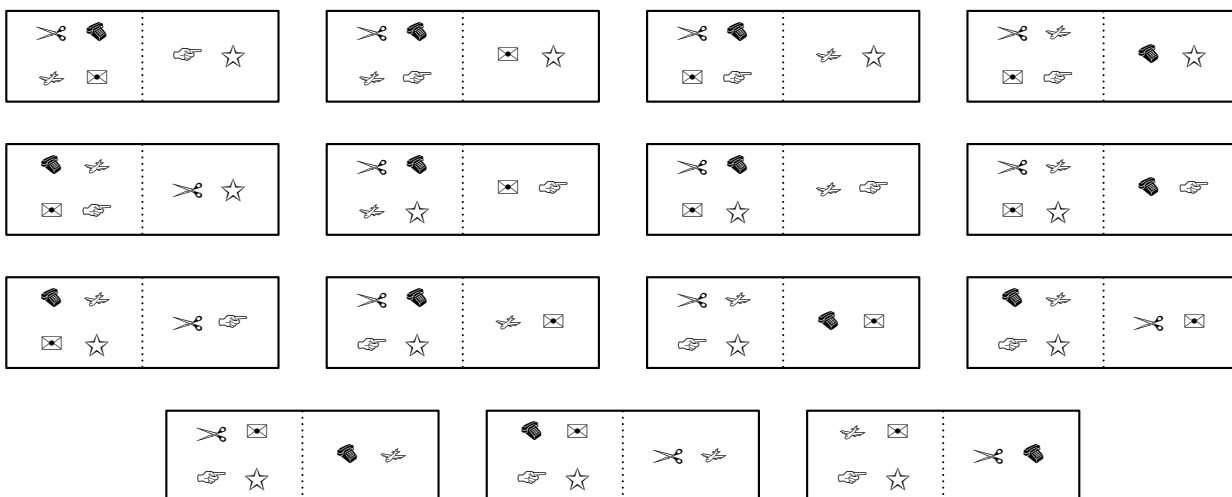
## A.1 – toutes les molécules à gauche



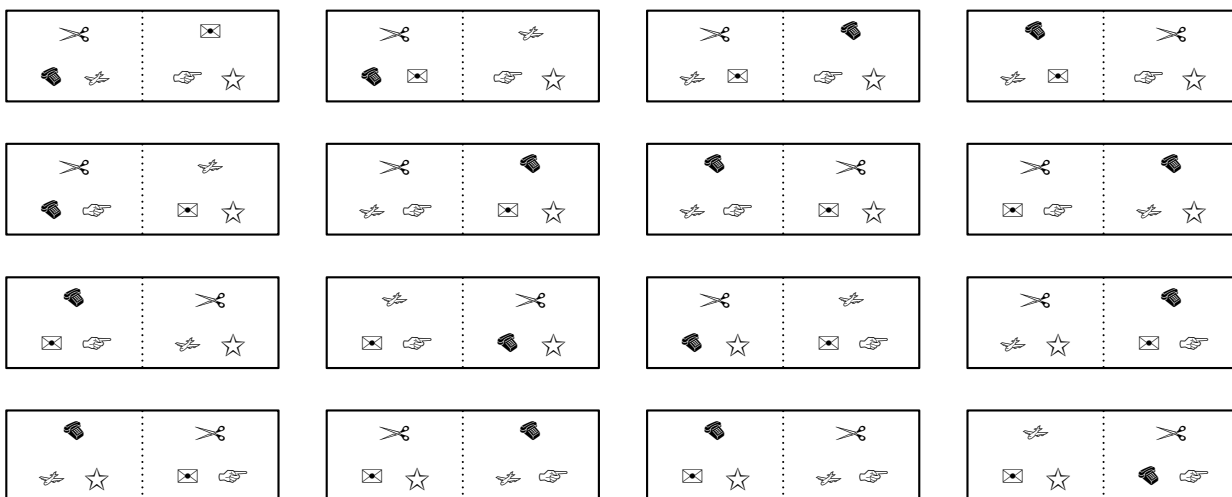
## A.2 – 5 molécules à gauche



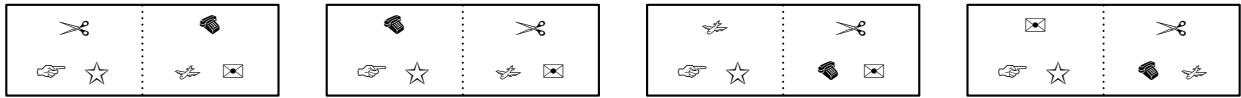
## A.3 – 4 molécules à gauche



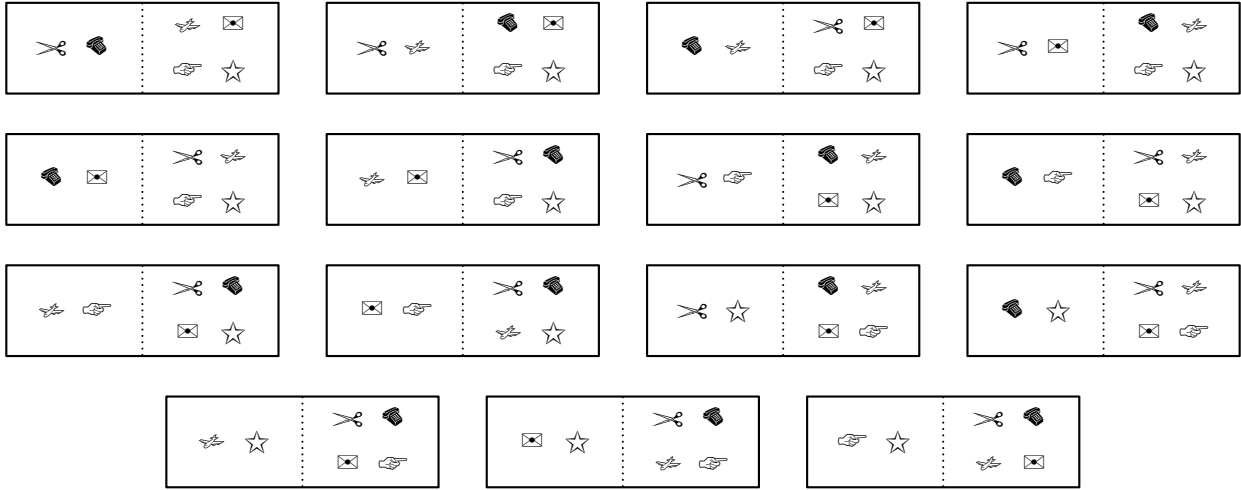
## A.4 – 3 molécules à gauche



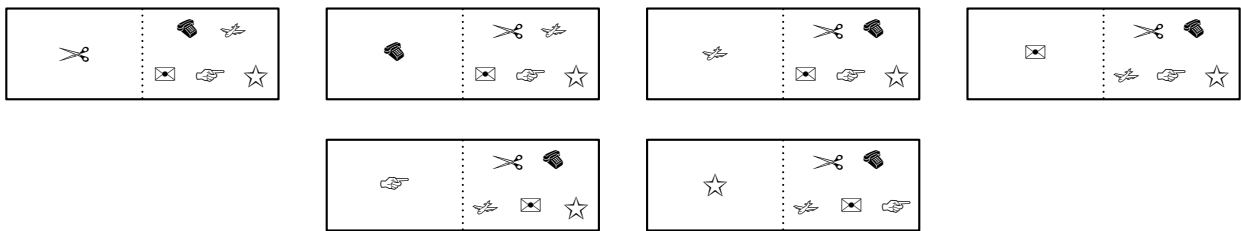




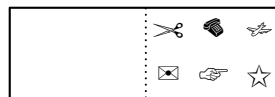
**A.5 – 2 molécules à gauche**



**A.6 – 1 molécule à gauche**



**A.7 – Aucune molécule à gauche**



# Approche microscopique

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

- ◇ Sont à savoir :
  - le modèle du gaz parfait atomique (hypothèses physiques et statistiques)
  - température cinétique, agitation thermique
  - microétat, macroétat, entropie statistique

### ★ Les lois

- ◇ Connaître l'expression de la pression cinétique.

### ★ la phénoménologie

- ◇ Connaître :
  - l'origine microscopique de la pression
  - l'interprétation microscopique de la température
  - l'interprétation microscopique de l'entropie
  - l'interprétation des coefficients  $a$  et  $b$  de l'équation du gaz de VAN DER WAALS

### ★ les exemples fondamentaux

- ◇ Savoir :
  - retrouver l'expression de la pression cinétique
  - retrouver la variation d'entropie d'une détente de JOULE dans un modèle de détente à deux états
  - retrouver les lois usuelles des gaz parfaits (équation d'état, lois de JOULE) à partir de la pression et de la température cinétique.

## Au niveau des savoir-faire

### ★ petits gestes

- ◇ Il faut connaître et savoir utiliser la méthode qui consiste à calculer un nombre de particules qui va passer à un endroit donné durant  $dt$ .

# Table des matières

<b>I Définitions microscopiques des grandeurs macroscopiques</b>	<b>1</b>
I-1 Modèle du gaz parfait . . . . .	1
I-1 <i>·i</i> description . . . . .	1
I-1 <i>·ii</i> hypothèses de nature statistiques . . . . .	2
nombre des molécules . . . . .	2
densité uniforme . . . . .	2
hypothèses sur la vitesse . . . . .	2
I-2 Pression cinétique . . . . .	3
I-2 <i>·i</i> approche microscopique . . . . .	3
I-2 <i>·ii</i> modèle simplificateur . . . . .	3
I-2 <i>·iii</i> un résultat . . . . .	4
variation de la quantité de mouvement d'une molécule . . . . .	4
variation de la quantité de mouvement d'une partie du gaz . . . . .	4
expression de la pression . . . . .	6
I-2 <i>·iv</i> . . . miraculeux . . . . .	6
I-3 Température cinétique . . . . .	6
I-3 <i>·i</i> objectif . . . . .	6
I-3 <i>·ii</i> définition adoptée . . . . .	7
I-4 Entropie statistique . . . . .	7
I-4 <i>·i</i> des microétats pour un macroétat . . . . .	7
système à 2 molécules et deux états . . . . .	8
système à $N$ molécules et deux états . . . . .	8
I-4 <i>·ii</i> évolution d'un système . . . . .	8
I-4 <i>·iii</i> formule de BOLTZMANN . . . . .	9
loi . . . . .	9
application à la détente de JOULE – GAY-LUSSAC . . . . .	9
3 <sup>e</sup> principe de la thermodynamique . . . . .	9
interprétation statistique de l'entropie . . . . .	9
<b>II Propriétés des gaz parfaits monoatomiques</b>	<b>11</b>
II-1 Équation d'état . . . . .	11
II-2 Énergie interne . . . . .	11
II-2 <i>·i</i> la fonction . . . . .	11
II-2 <i>·ii</i> lois de JOULE . . . . .	12
II-2 <i>·iii</i> capacités thermiques . . . . .	12
II-3 Transferts énergétiques au niveau macroscopique . . . . .	12
II-3 <i>·i</i> transferts thermiques . . . . .	12
situation . . . . .	12
interprétation microscopique . . . . .	13
paroi adiabatique . . . . .	13
II-3 <i>·ii</i> piston mobile . . . . .	14
situation . . . . .	14
effet raquette . . . . .	14
II-3 <i>·iii</i> détente de JOULE – GAY-LUSSAC . . . . .	15
rappels . . . . .	15
interprétation . . . . .	15

<b>III</b>	<b>Modification du modèle</b>	<b>16</b>
III.1	Gaz parfait non monoatomique . . . . .	16
III.1.i	description . . . . .	16
III.1.ii	énergie interne . . . . .	16
	un résultat fondamental . . . . .	16
	des résultats connus . . . . .	16
	et l'élongation ? . . . . .	17
III.1.iii	équation d'état . . . . .	17
III.2	molécules non ponctuelles . . . . .	17
III.2.i	origine physique . . . . .	17
III.2.ii	traduction . . . . .	18
III.3	des molécules en interaction . . . . .	18
III.3.i	origine physique . . . . .	18
III.3.ii	conséquence sur la pression . . . . .	19
III.3.iii	traduction . . . . .	19
III.4	gaz de VAN DER WAALS . . . . .	20
III.4.i	équation d'état . . . . .	20
III.4.ii	transformation à énergie constante . . . . .	20
	Interprétation en terme énergétique . . . . .	20
	Interprétation en terme de force . . . . .	20
III.5	Et pour un liquide . . . . .	21
III.5.i	la pression est inadaptée . . . . .	21
III.5.ii	. . . mais cela s'explique . . . . .	21
<b>A</b>	<b>Système de 6 molécules à deux états</b>	<b>23</b>
A.1	toutes les molécules à gauche . . . . .	23
A.2	5 molécules à gauche . . . . .	23
A.3	4 molécules à gauche . . . . .	23
A.4	3 molécules à gauche . . . . .	23
A.5	2 molécules à gauche . . . . .	24
A.6	1 molécule à gauche . . . . .	24
A.7	Aucune molécule à gauche . . . . .	24