

Thermodynamique 2 :

Gaz parfait, Gaz réels

Énergie Interne

École Centrale Pékin

2019-2020

Année 3

Table des matières

1 Le modèle du gaz parfait	2
1.1 Aspects Expérimentaux	2
1.2 Hypothèses	3
1.3 Théorie Cinétique du gaz parfait	3
1.4 Écarts au modèle : Gaz Réel	7
2 Énergie Interne et Enthalpie	9
2.1 Énergie cinétique totale	9
2.2 Énergie potentielle totale	9
2.3 L'énergie interne U	10
2.4 Énergie interne d'un gaz parfait monoatomique	10
2.5 Énergie interne d'un gaz parfait diatomique	11
2.6 L'Enthalpie H	12
2.7 Lois de Joule	12
3 Capacités thermiques	12
3.1 Définition	12
3.2 Capacités thermiques d'un gaz parfait	13
3.3 Relation de Mayer et coefficient adiabatique γ	14
4 Phases liquides et solides	15
4.1 Énergie interne d'une phase condensée	15
4.2 Capacité thermique d'une phase condensée	16
4.3 <i>Hors programme</i> : Capacités thermiques des solides monoatomiques	17

Vocabulaire utile :

- Choc élastique
- Monoatomique/ Diatomique
- Équipartition
- Phase condensé (=Solides et liquides)
- Degré Celsius
- Kelvin (échelle de température)

Introduction

Dans le chapitre 1 nous avons défini les outils de la thermodynamique. Nous allons maintenant les appliquer à des systèmes physiques. Nous allons commencer par un système très simple : celui d'un gaz de particules sans interactions. C'est le **modèle du gaz parfait**. Il va nous permettre de définir correctement la **température**, du point de vue de la thermodynamique.

1 Le modèle du gaz parfait

1.1 Aspects Expérimentaux

La thermodynamique est née avec les expériences sur des gaz, réalisées dès le début du XVII^e siècle. Les expériences consistaient à mesurer la pression P d'un gaz dans une enceinte de volume V variable. Pour chaque expérience, on impose une température T de travail, supposée fixe durant l'expérience. On peut alors représenter le produit PV , en fonction de la pression P .

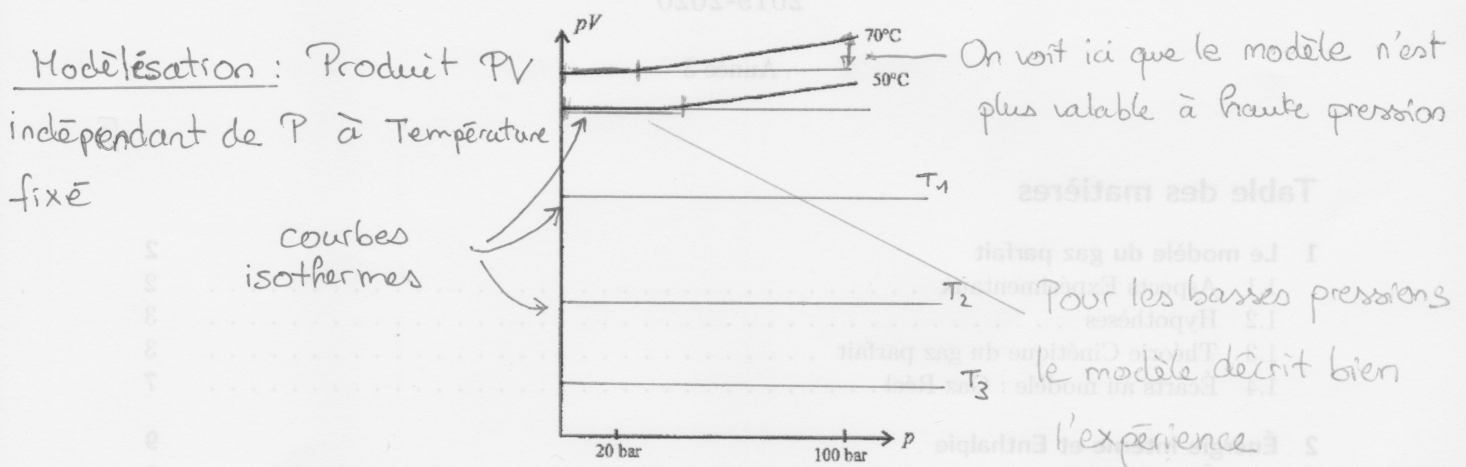


FIGURE 1 – Courbes PV en fonction de P pour le diazote (diagramme d'Amagat).

On réalise ces expériences à différentes températures
différentes quantités de matières
différent gaz (N_2 , O_2 , H_2O , ...)

On peut établir une première loi empirique simple : **Pour une température T fixée, le produit PV est constant.**

Les données expérimentales complètes (non représentées sur le diagramme) montrent plusieurs choses :

- Cette loi est mieux vérifiée à faible pression.
- Cette loi est mieux vérifiée pour un certain intervalle de température.
- L'ordonnée de la droite horizontale ne dépend pas du gaz (elle ne dépend que de la température).

Les mesures des valeurs de ces constantes à différentes températures et à différentes densités, ont permis de montrer de manière expérimentale la loi $PV = nRT$.

On cherche alors à obtenir cette loi empirique à l'aide d'un modèle théorique : le modèle du gaz parfait.

1.2 Hypothèses

Comme toujours en physique, on commence avec un modèle très simple, puis on complique les choses progressivement pour mieux décrire la réalité.

Un gaz est dit parfait, lorsque les particules qui le constituent peuvent être considérées comme :

- Ponctuelles
- Sans interactions entre elles

Les interactions négligées sont par exemple les interactions électrostatiques et gravitationnelles entre les particules du gaz (plus de détail dans la partie 1.3.4).

De plus, on ajoute l'hypothèse implicite (toujours vérifiée en pratique) que **le gaz est non relativiste**.

1.3 Théorie Cinétique du gaz parfait

Nous allons maintenant essayer de montrer cette loi avec un modélisation physique d'un gaz dans une enceinte comme une collection de particules qui rebondissent contre les parois d'un récipient.

Supposons donc un gaz de densité particulaire n^* homogène dans une enceinte de volume V . Nous allons de plus considérer le gaz monoatomique (nous verrons dans la suite du cours pourquoi cette hypothèse est importante).

Par convention, N désigne le nombre de particules totale d'un gaz et n représente la quantité de matière, c'est à dire le nombre de moles totale du système. On a donc

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n\mathcal{N}_a}{V} \quad (N = n\mathcal{N}_a)$$

où $\mathcal{N}_a = 6.02 \times 10^{23}$ est la constante d'Avogadro, qui représente le nombre de molécules dans une mole.

1.3.1 Distribution de vitesses

Afin de calculer la pression qu'exerce le gaz sur les parois de l'enceinte, nous allons décrire la répartition des vecteurs vitesses des particules.

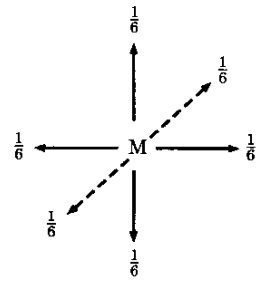
Nous allons bien sûr supposer l'**équilibre thermodynamique** dans le gaz. Grâce à cette hypothèse, nous allons pouvoir faire plusieurs remarques sur la distribution des vitesses des particules :

- **La distribution des vitesses est homogène :**
Quelque soit le point du volume, on considère que la distribution de vitesses est la même.
- **La distribution des vitesses est isotrope :**
Les directions des vecteurs vitesses sont aléatoirement répartis dans l'espace, il n'y a pas de direction privilégié. (Pas de mouvement d'ensemble du gaz dans une direction).
- **La distribution des vitesses est stationnaire :**
La distribution des vitesses ne dépend pas du temps (conséquence directe de l'équilibre thermodynamique).

Ces hypothèses sont tout à fait légitimes au vu de la définition de l'équilibre thermodynamique donnée dans le chapitre 1.

Pour alléger les calculs, nous allons encore faire une hypothèse beaucoup plus discutable :

On suppose, de plus que les particules ont toutes la même norme u , et ne peuvent se déplacer que dans les trois directions de l'espace $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ et suivant les deux sens $(\pm\vec{u}_x, \pm\vec{u}_y, \pm\vec{u}_z)$.

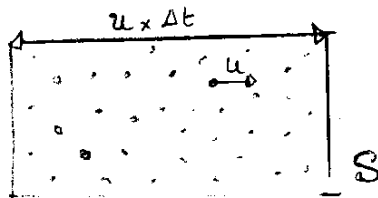


Comme la répartition des vitesses est supposée uniforme, chaque particule a une probabilité $\frac{1}{6}$ de se déplacer suivant une de ces 6 directions de l'espace.

Ce modèle est utilisé ici pour simplifier les calculs. Nous verrons en TD un modèle plus réaliste de distribution des vitesses qui conduit au même résultat.

1.3.2 Pression Cinétique

On calcule le nombre \tilde{N} de particules qui viennent frapper une surface S de la paroi droite perpendiculaire à l'axe Ox pendant l'intervalle de temps Δt .



\vec{e}_x

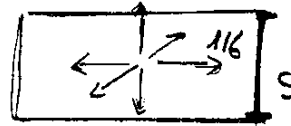
Nombre de particules dans le cylindre

$$= \underbrace{n^*}_{\text{densité de particules}} \times \underbrace{S u \Delta t}_{\text{Volume}}$$

D'après les hypothèses, parmi les particules présentes dans le cylindre, seuls un tiers d'entre elles se déplacent parallèlement à l'axe Ox et parmi celles-ci, la moitié seulement se dirigent vers la paroi.

Nombre de particules

dans le cylindre qui vont suivant $+\vec{e}_x = \frac{1}{6} n^* S u \Delta t$

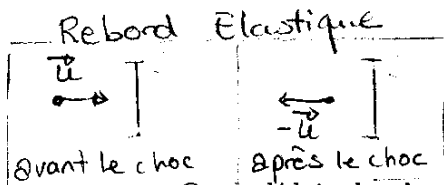


Chacune de ces particules de masse m arrive sur la paroi avec une quantité de mouvement $m \|\vec{u}\| \vec{e}_x$. Nous devons ici décrire comment se produit le choc de la particule contre la paroi. Nous allons faire l'hypothèse d'un choc élastique, c'est à dire que la particule ne perd pas d'énergie lors du choc, ce qui en moyenne est une hypothèse raisonnable (si les rebonds n'étaient pas élastiques, les particules céderaient de l'énergie à la paroi ce qui est en contradiction avec l'équilibre thermodynamique).

Après un rebond élastique, la particule repars vers la gauche avec une quantité de mouvement opposée $-m \|\vec{u}\| \vec{e}_x$. La force exercée par la paroi sur les \tilde{N} particules peut alors se calculer :

Pendant Δt , la variation de quantité de mouvement est $\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i$

$$\Delta \vec{p} = -m u \vec{e}_x - (m u \vec{e}_x) = -2 m u \vec{e}_x \quad \text{pour une particule}$$



Force exercée par la paroi sur le gaz : $\vec{F}_{p \rightarrow g} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} \cdot \tilde{N}$

3^{ème} loi de Newton : $\vec{F}_{g \rightarrow p} = -\vec{F}_{p \rightarrow g} = -\frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} \cdot \tilde{N}$

On en déduit alors la valeur de la pression cinétique en fonction de la vitesse moyenne des particules :

$$\text{Pression Cinétique} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\|\vec{F}_{g \rightarrow p}\|}{S} = + \frac{1}{S \Delta t} \cdot 2 m u \times \tilde{N} = \frac{2 m u}{S \Delta t} \cdot \frac{1}{6} n^* S u \Delta t$$

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

■ À l'échelle microscopique, les chocs des molécules de gaz contre la paroi du récipient sont à l'origine d'une force à l'échelle macroscopique : cette force par unité de surface se nomme «pression cinétique» notée P_c (unité : le pascal (Pa)).

■ On démontre que la pression cinétique est $P_c = \frac{1}{3}n^*mu^2$ où :

- la densité particulaire est notée n^* (unité : m^{-3});
- la masse des molécules est notée m (unité : kg);
- le carré de la vitesse quadratique moyenne des molécules est noté u^2 (unité : $m^{-2}.s^{-2}$).

■ Dans un gaz parfait, la pression cinétique P_c s'identifie avec la pression macroscopique P car il n'existe pas d'autres interactions que celles qui se produisent pendant les chocs.

 Exercice :

1. Calculer la densité particulaire n^* pour un gaz parfait d'hélium à température ambiante et pression ambiante. On donne $u \simeq 10^3 m.s^{-1}$.
2. Quelle est l'ordre de grandeur du volume occupé par les atomes d'hélium ?
3. L'hypothèse de particules ponctuelles pour un gaz parfait est-elle applicable ?

1)
$$n^* = \frac{3P}{mu^2} = \frac{3 \cdot 10^5}{(2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27}) \cdot (10^3)^2} \simeq \frac{10^5 \cdot 10^{-6}}{10^{-27}} = 10^{26} \text{ particules} \cdot m^{-3}$$

2) On cherche, pour un volume de $1 m^3$ de gaz, quel est le volume de tous les atomes d'hélium.

Volume occupé par les particules = $V_{particules} = n^* \times V_{1 \text{ particule}} = n^* \cdot \frac{4}{3} \pi (10^{-10})^3$
 (par unité de volume)
 $= 10^{26} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot 10^{-30} \simeq 10^{-4} m^3 / m^3 \text{ de gaz}$

3) $\frac{V_{particules}}{V} = 10^{-4} = 0,01\%$ donc on peut considérer les particules comme ponctuel
 sauf si l'on veut être précis à \pm de 0,01%.

1.3.3 Définition de la température

À partir du lien entre la pression et la vitesse moyenne des particules, on peut définir la température.

La température cinétique T d'un gaz parfait en équilibre thermodynamique est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne des atomes :

$$\frac{3}{2}k_bT = \frac{1}{2}mu^2$$

où T est en Kelvin K et $k_b = 1.38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Les échelles de températures :

Il existe de nombreuses échelles de température. La plupart utilisent le point triple de l'eau¹ comme point de référence. Nous n'allons parler que des (deux) trois plus utilisées dans la vie courante du physicien :

1. C'est le seul point où il peut y avoir coexistence des phases liquides, solides et gazeuses d'eau. Ce point existe donc pour une unique température et une unique pression.

- **Le Kelvin (K)** : Sa définition provient directement de la définition de la température que l'on vient de voir. 0K correspond à une agitation thermique nulle, c'est-à-dire toutes les molécules sont fixes. C'est la température la plus basse possible!! On appelle ce point le **zéro absolu**. Par définition, on ne peut pas avoir une température plus basse.

On fixe ensuite la température du point triple de l'eau à 273,16 K.

- **Le degré Celsius (°C)** est défini par rapport au degré Kelvin comme une translation de l'échelle des Kelvin de 273,15 K. On a donc :

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$$

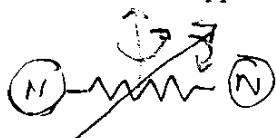
- (•) Le degré Fahrenheit (°F) défini historiquement à partir de deux points : le point zéro était la température de fusion d'un mélange eutectique de chlorure d'ammonium et d'eau, et le point 96 était la température du corps humain...

Aujourd'hui, l'échelle Fahrenheit est calée sur l'échelle Celsius avec la relation :

$$T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5}T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

Remarques :

- La définition de la température peut ne pas sembler naturelle, et seulement faite pour retrouver sur la loi des gaz parfaits... **L'important est que la température est définie à partir de l'énergie cinétique des particules** $T \propto \|\vec{u}\|^2$. Cette définition prendra tout son sens dans le chapitre suivant.
- Nous verrons dans le chapitre 4 une définition de la température du point de vue de la physique statistique, qui bien sûr est compatible avec la définition que l'on a donné.
- Un gaz monoatomique est un gaz qui se compose de particules qui ne sont constituée que d'un atome. Par exemple He, Ne .
- Les gaz polyatomiques (N_2, H_2) sont un peu plus complexe du fait qu'il existe des degrés de libertés internes supplémentaires



La molécule | peut tourner
| se comprimer, se dilater

Exercice :

$\Rightarrow \oplus$ de degrés de libertés qu'un gaz monoatomique.

1. À température ambiante, calculer l'ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne des particules d'un gaz parfait d'hélium.
2. Peut-on considérer le gaz comme non relativiste ?
3. À partir de quelle température cette hypothèse n'est plus valide ?

[1] $u^2 = \frac{3k_B T}{m}$ $u^2 = \frac{3 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{10^{-27}} \approx 10^6 (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2$ (on retrouve $u = 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ de l'exercice précédent)

[2] $u \ll c$ donc oui, le gaz n'a pas d'effet relativiste.

[3] $u \sim c \Rightarrow T = \frac{m u^2}{k_B} = \frac{10^{-27} 10^{16}}{10^{-23}} = 10^{12} \text{ K}$

- Température à la surface du Soleil $\sim 6000 \text{ K}$
- À l'intérieur du soleil $T \sim 10^7 \text{ K}$.

\Rightarrow L'hypothèse de gaz non relativiste sera toujours valable

1.3.4 Loi des Gaz Parfait

À partir de la définition de la température et de l'expression de la pression cinétique en fonction de la vitesse, on retrouve facilement l'équation des gaz parfait.

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

$$= \frac{3}{2} k_B T \cdot n^* \cdot \frac{2}{3} = n^* k_B T = \frac{n N_A}{V} \cdot k_B T \iff PV = n N_A k_B T$$

\Downarrow
 R

■ Un gaz, quelle que soit sa nature, suit aux basses pressions l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

- P désigne la pression (unité : le pascal (Pa));
- V désigne le volume occupé par le gaz (unité : le mètre-cube (m³));
- n désigne la quantité de matière contenue dans le gaz (unité : la mole (mol));
- $R = N_A k_B$ désigne la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- T désigne la température (unité : le kelvin (K)).

1.4 Écarts au modèle : Gaz Réel

La loi des gaz parfait est très bien pour faire des calculs, car elle est très simple. Mais en pratique, elle ne s'applique qu'aux gaz à basse pression.

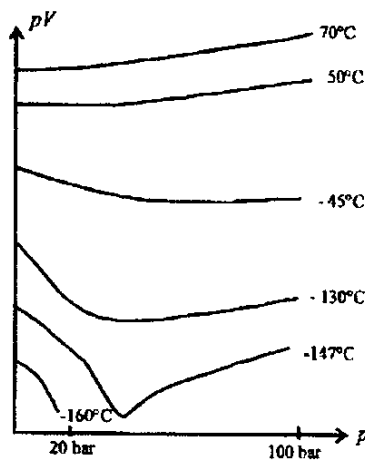


FIGURE 2 – Diagramme d'Amagat avec des courbes à basses températures.

On voit sur la figure que pour les faibles températures, l'évolution de PV en fonction de V est beaucoup plus complexe.

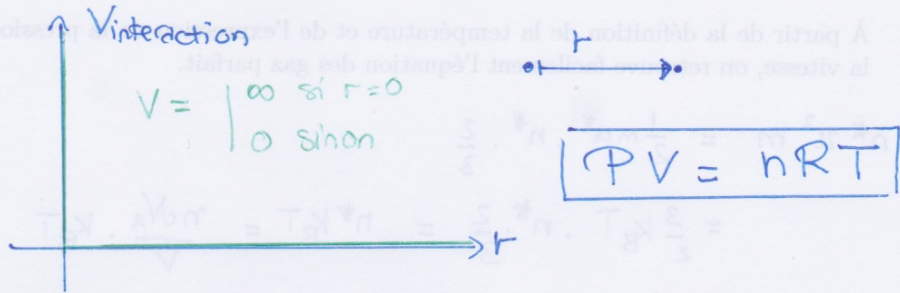
Pour décrire plus précisément ces courbes, il faut revenir sur les deux hypothèses principales du gaz parfait et les modifier pour mieux décrire la réalité physique.

- **Les particules d'un gaz parfait sont ponctuelles.** On peut facilement modifier cette hypothèse en supposant que chaque particule a un volume identique b , et modifier l'équation des gaz parfaits en tenant compte de ce volume.
- **Les particules d'un gaz parfait sont supposées sans interactions entre elles.** L'interaction entre deux particules dans un gaz est très complexe. Comment décrire cette interaction simplement ?

De nombreux modèles sont possibles pour décrire ce potentiel d'interaction. Voici quelques exemples classiques :

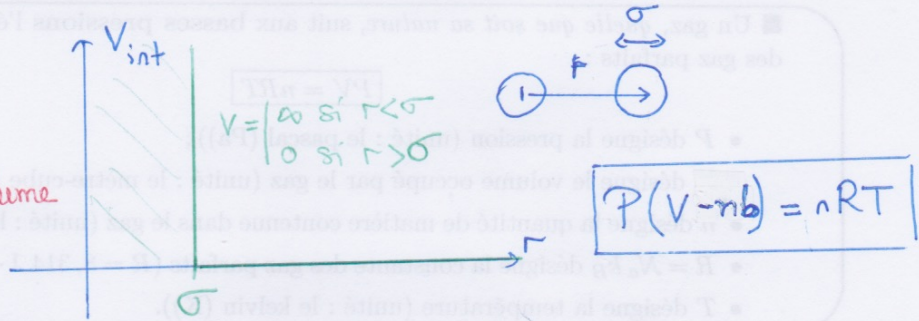
Modèle du Gaz Parfait

- Particules Ponctuelles
- Sans interactions



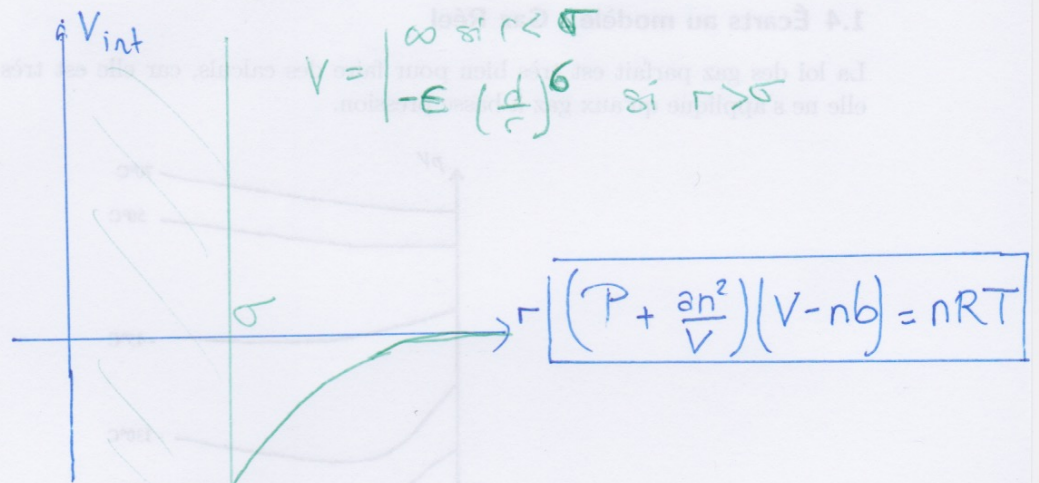
Modèle des Sphères dures

- Chaque particule a un volume non nul
- Sans interaction



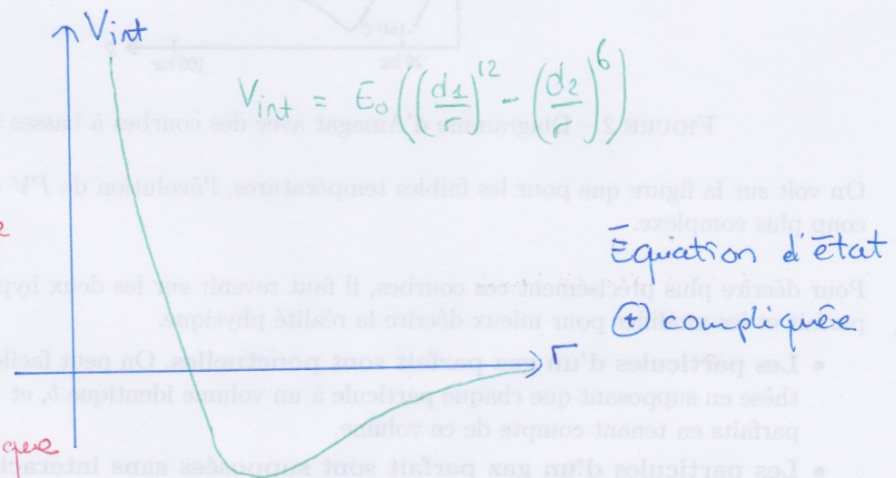
Modèle de Van der Waals

- Volume non nul
- Interactions en $(\frac{1}{r})^6$



Modèle de Lennard - Jones

- Particules avec un volume mais qui peuvent se déformer
- Interactions électrostatiques + principe d'exclusion de Pauli



- **L'énergie potentielle extérieure** provient des forces exercées par le milieu extérieur sur le système. Généralement il s'agira de champs de forces, et très souvent du poids.

$F = m \cdot g \rightarrow$ Champ de pesanteur \Rightarrow Energie potentielle externe

$e_{p,ext}(i) = mgz + c^{te} \Rightarrow E_{p,ext} = \sum_i e_{p,ext}(i)$

- **L'énergie potentielle intérieure** provient des forces d'interactions entre les particules. C'est une hypothèse de dire que ces forces d'interactions dérivent d'une énergie potentielle.

Travail subit par la particule i : $\delta W_{\rightarrow i} = \sum_j \vec{F}_{j \rightarrow i} \cdot \delta \vec{r}_i$

Par hypothèse $\delta W_{\rightarrow i} = -de_p(i)$

Energie interne totale $e_p = \sum_i e_p(i)$

2.3 L'énergie interne U

■ L'énergie interne d'un gaz, notée U est la somme des énergies cinétiques microscopiques de chaque particule et des énergies potentielles d'interactions entre ces molécules.

$$U = e_c + e_p$$

Avec cette décomposition, l'énergie totale d'un système est alors la somme des énergies macroscopiques et microscopiques :

$$E = E_c + E_p = E_{macro} + U = E_{c,macro} + E_{p,macro} + e_c + e_p$$

- **Hypothèse : l'énergie interne est une fonction extensive.**

$U_1 = e_{p1} + e_{c1}$

Pour $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ $U = e_c + e_p$

$e_c = e_{c1} + e_{c2}$

$e_p = e_{p1} + e_{p2} + e_{pinteraction}$

d'où $U = e_{c1} + e_{p1} + e_{c2} + e_{p2} \approx 0$ (Hyp)

$U = U_1 + U_2$ U est extensive

$U_2 = e_{p2} + e_{c2}$

2.4 Énergie interne d'un gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait monoatomique, on a alors

definition de la température \downarrow

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m u^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$U = \frac{1}{2} m u^2 \times N = \frac{3}{2} K_B T \cdot N = \frac{3}{2} n N_A K_B T = \frac{3}{2} n R T$$

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

2.5 Énergie interne d'un gaz parfait diatomique

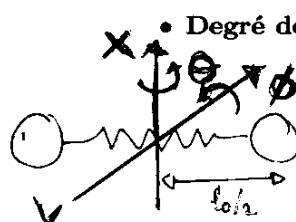
Nous avons donné l'expression de l'énergie interne pour un gaz parfait **monoatomique**. Cependant l'air est composé environ à 80% d'Azote N_2 et à 20% de dioxygène, qui sont tous les deux des gaz diatomiques. Il faut alors connaître au moins le comportement des gaz diatomiques.

Modélisation d'une molécule diatomique | Même chose pour O_2 , mais avec des constantes (k, m, l_0) différentes

$(N \equiv N) \iff (m) \text{---} (k, l_0) \text{---} (m)$

Les hypothèses du gaz parfait restent inchangés, cependant dans le calcul de l'énergie cinétique, il faut cette fois ci prendre en compte les possibles vibrations et rotations de la molécule (diatomique).

- **Degré de liberté de rotation** : La molécule peut tourner autour de deux axes de rotation.

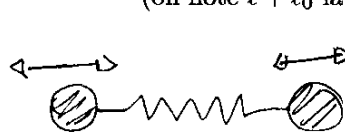


Moment d'inertie $J = 2 \times \left(\frac{l_0}{2}\right)^2 \times m$.

même valeur car le moment d'inertie est le même suivant les 2 axes X et Y

L'énergie associée peut s'écrire $e_{c,rotation} = \frac{1}{2}J\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}J\dot{\phi}^2$.

- **Degré de liberté de vibration** : Les deux atomes d'azotes peuvent se rapprocher et s'éloigner (on note $l + l_0$ la distance entre les deux atomes).



Énergie associée : Cinétique (Vibration) $\frac{1}{2}m\dot{l}^2$

Potentielle (Compression du ressort) $\frac{1}{2}kl^2$

L'énergie interne associée peut alors s'écrire $e_{c,vibration} + e_p,vibration = \frac{1}{2}m\dot{l}^2 + \frac{1}{2}kl^2$

Dans ces cas là, l'énergie interne du gaz s'écrira :

$$U = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \right)}_{\text{Translation du centre de masse}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2}J\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}J\dot{\phi}^2 \right)}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2}m\dot{l}^2 + \frac{1}{2}kl^2 \right)}_{\text{Vibration}}$$

Théorème d'équipartition de l'énergie² (hors programme) :

À l'équilibre thermodynamique, on peut démontrer que, pour chaque degré de liberté qui apparaît dans l'énergie d'une particule sous forme quadratique (c'est-à-dire qui s'exprime de la forme $C^{te} \times \text{variable}^2$), l'énergie interne moyenne U du système thermodynamique est augmentée d'un facteur $\frac{1}{2}k_B T$.

2. Ce théorème se démontre en physique statistique, à l'aide de la statistique de Maxwell-Boltzmann, qui est la seule statistique de répartition des niveaux d'énergies à l'équilibre thermodynamique.

En appliquant ce théorème pour un gaz diatomique dont les molécules peuvent vibrer et tourner, l'énergie interne s'écrit alors :

$$U = \left(3 \times \frac{1}{2} k_B T + 2 \times \frac{1}{2} k_B T + 2 \times \frac{1}{2} k_B T \right) \times N$$

$$U = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} n N_A k_B T$$

$$U = \frac{7}{2} n R T$$

2.6 L'Enthalpie H

En thermodynamique, on utilise souvent, en plus de l'énergie interne U , une seconde fonction H appelée l'Enthalpie.

■ Pour un système thermodynamique (dont au moins P et V sont des variables d'états), on définit l'enthalpie H :

$$H = U + PV$$

■ L'enthalpie est **une fonction d'état** homogène à U et est donc **homogène à une énergie**.

■ Si l'on suppose que U est extensive, alors H est aussi extensive.

L'introduction de cette nouvelle fonction H va pour l'instant nous servir d'intermédiaire de calcul. Elle n'a pas de signification physique aussi claire que l'énergie interne U .

2.7 Lois de Joule

Les deux lois de Joule que nous allons énoncer, sont celles qui ont permis historiquement de définir un gaz parfait. Ces lois sont plus facilement accessibles expérimentalement, notamment avec la mesure des capacités thermiques d'un gaz, que nous allons définir dans la partie suivante.

1^{ère} Loi de Joule :

On dit qu'un système thermodynamique suit la première loi de Joule lorsque son énergie interne U ne dépend que de la température T .

2^{ème} Loi de Joule :

On dit qu'un système thermodynamique suit la deuxième loi de Joule lorsque son enthalpie H ne dépend que de la température T .

3 Capacités thermiques

3.1 Définition

On "admet" ici que l'énergie interne est une fonction d'état³, c'est à dire qu'elle ne dépend que des variables d'état P, V, T . On peut alors écrire

$$U = U(P, V, T)$$

Or on sait que P, V et T sont reliées par l'équation d'état. Par exemple $P = f(V, T)$. On peut donc écrire

$$U = U(f(V, T), V, T) = U(V, T)^4$$

3. Nous allons revenir sur cette notion importante dans le chapitre suivant.

On a fait ici le choix d'écrire P en fonction de V et de T mais on peut faire bien sûr la même chose pour les trois grandeurs.

Comme $U(V, T)$ est une forme différentielle, on peut écrire :

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

On définit alors la capacité thermique à volume constant :

Pour un système thermodynamique en équilibre, on définit la **capacité thermique à volume constant** C_v par :

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

- Les capacités thermodynamiques s'expriment en $J.K^{-1}$
- Les capacités thermodynamiques sont des grandeurs extensives⁵
- On peut définir alors la capacité thermique molaire :

$$c_v = \frac{C_v}{n} \quad \text{qui s'exprime en } J.K^{-1}.mol^{-1}$$

qui est la capacité thermique pour une mole de gaz. c_v est une grandeur intensive.

La capacité thermique représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un système pour augmenter sa température de 1 K.

On peut également faire des expériences à pression constante. On utilisera alors la capacité thermique à pression constante C_p , définie à partir de H .

$$H = f(P, T) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{et la capacité thermique intensive associée} \quad c_p = \frac{C_p}{n}$$

Les capacités thermiques sont des grandeurs macroscopiques facilement accessibles par l'expérience : Il est facile de contrôler la quantité d'énergie que l'on donne à un système que l'on maintient à volume fixe. Et on mesure l'élévation de température. Donc on peut remonter expérimentalement aux capacités thermodynamiques de différents systèmes (gaz, solides et liquides).

3.2 Capacités thermiques d'un gaz parfait

■ Pour un gaz parfait monoatomique, nous avons vu que $U = \frac{3}{2}nRT$. Donc U est une fonction uniquement de la température T . On a alors

$$C_v = \frac{3}{2}nR, \quad c_v = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad C_p = \frac{5}{2}nR, \quad c_p = \frac{5}{2}R$$

Ces capacités thermiques sont constantes :

$$H = U + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT \quad \text{pour un GP monoatomique}$$

4. On verra dans la suite du cours, qu'en fait V et T sont les variables "naturelles" pour paramétrer l'énergie interne. Prendre $U = U(P, V)$ introduirai des complications. C'est pourquoi quand on veut travailler avec P et T , on utilisera l'enthalpie H .

5. Toujours avec l'hypothèse que l'énergie interne est une fonction extensive.

Cela signifie que pour un gaz parfait, il faut autant d'énergie pour augmenter de 1K une mole de gaz à 300K que pour augmenter de 1K une mole de gaz à 10000K.

■ Pour un gaz parfait diatomique, si l'on mesure expérimentalement la capacité thermique, on obtient la courbe suivante :

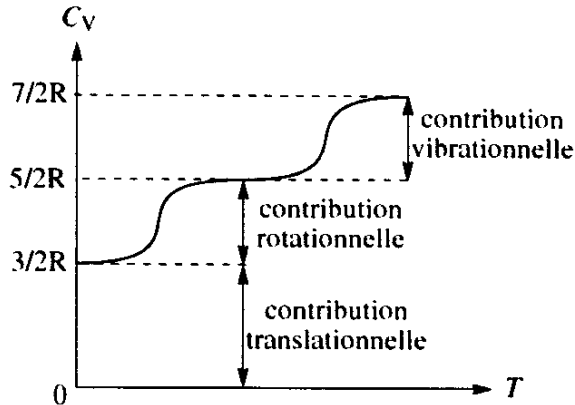


FIGURE 3 – Courbe de $c_V(T)$ pour un gaz parfait diatomique.

On voit que la capacité thermique n'est pas une constante. À haute température, il faut plus d'énergie pour augmenter la température du système qu'à basse température.

⚠ La température c'est seulement proportionnel à l'énergie cinétique de translation

Quand on donne de l'énergie à un gaz diatomique, on donne une partie de l'énergie à la rotation et à la vibration, donc moins à la translation \Rightarrow On chauffe Les degrés de vibrations et de rotations ne sont pas "actifs" à des trop basses températures pour des moins raisons quantiques, que l'on ne discutera pas ici! facilement

Cependant si l'on reste dans un domaine de température assez restreint, on peut considérer que

$$C_V \simeq \frac{q}{2}nR \quad \text{et} \quad C_P \simeq \left(\frac{q}{2} + 1\right)nR$$

avec $q = 3, 5$ ou 7 en fonction de la zone de température dans laquelle on se situe.

3.3 Relation de Mayer et coefficient adiabatique γ

On introduit le coefficient adiabatique γ défini comme :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Certaines expériences classiques sur les gaz permettent de mesurer directement le coefficient γ d'un gaz. Ce coefficient nous sera utile par la suite, pour décrire certaines transformations.

Exercice :

1. Démontrer, pour un gaz parfait, la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = nR$$

2. En déduire les formules :

$$C_V = \frac{1}{\gamma - 1} nR \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR$$

Ordres de grandeur :

Gas parfait	C_V	C_P	γ
monoatomique	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{5}{3} \approx 1,67$
diatomique et températures usuelles	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$	$\frac{7}{5} \approx 1,40$

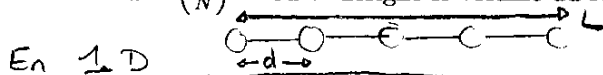
Expérimentalement, pour l'air (mélange de deux gaz parfaits diatomiques O_2 et N_2), on trouve $\gamma \approx 1,41$.

Certaines expériences permettent de mesurer directement γ
 Gaz quelconque $\xrightarrow{\text{Exp}}$ si $\gamma \sim 1,4$ on sait qu'il se comporte comme un gaz diatomique
 Si $\gamma \sim 1,67 \rightarrow$ Monoatomique etc.

4 Phases liquides et solides

4.1 Énergie interne d'une phase condensée

- On peut évaluer la distance moyenne entre deux plus proches molécules d'un gaz. Il s'agit de $d \approx \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ où V désigne le volume du récipient qu'occupe le gaz et N le nombre de molécules.



\rightarrow Généralisation en 3D

Si j'ai N molécules sur une distance L
 Alors la distance moyenne entre 2 molécule est $d = L/N$

$$d^3 = \frac{L}{N} \cdot \frac{L}{N} \cdot \frac{L}{N} \Rightarrow d = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

En adoptant le modèle des gaz parfaits, on obtient :

$$d \approx \left(\frac{V}{nN_a}\right)^{1/3} \underset{\text{gaz parfait}}{=} \left(\frac{RT}{PN_a}\right)^{1/3}$$

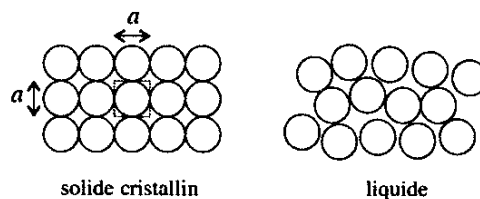
Pour $P = 1,0$ bar et $T = 300$ K, on obtient : $d = 5,1 \cdot 10^{-8}$ m

- On peut faire un raisonnement similaire avec l'eau liquide. La distance moyenne entre deux plus proches molécules reste $d \approx \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ où V désigne le volume du liquide et N le nombre de molécules d'eau. En introduisant la masse molaire $M = 18$ g \cdot mol $^{-1} = 18 \times 10^{-3}$ kg \cdot mol $^{-1}$ de l'eau et sa masse volumique $\mu = 1,0 \times 10^3$ kg \cdot m $^{-3}$, on obtient

$$d \approx \left(\frac{V}{nN_a}\right)^{1/3} = \left(\frac{VM}{mN_a}\right)^{1/3} = \left(\frac{M}{\mu N_a}\right)^{1/3}$$

L'application numérique donne $d = 10^{-10}$ m

Cette distance coïncide avec l'ordre de grandeur de la taille a d'une molécule : **dans un liquide les molécules sont presque au contact l'une de l'autre.** C'est la même chose pour un solide (mais les molécules sont ordonnées).



- Pour les systèmes condensés, les énergies potentielles d'interactions vont jouer rôle majeur dans l'expression de l'énergie interne ce qui rend les modèles microscopiques très difficiles à développer. Nous nous contenterons de ce résultat :

On constate expérimentalement que l'énergie interne U d'un système condensé dépend essentiellement de la température T :

$$U_{\text{système condensé}} \simeq U(T)$$

En effet, les solides et les liquides sont connus pour être, en première approximation :

- **Incompressibles** : C'est-à-dire que le volume ne dépend pas de la pression.
- **Indilatables** : C'est-à-dire que le volume ne dépend pas de la température.

Avec ces deux propriétés, on en déduit que la variable V (et également P) ne joue pas de rôle dans la description thermodynamique des solides et liquides... Bien sûr ce n'est pas vrai tout le temps⁶, mais il s'agit d'une approximation pour une certaine zone de température.

4.2 Capacité thermique d'une phase condensée

Avec les données expérimentales sur les solides, on en déduit que :

- les capacités thermiques à volume et pression constantes sont approximativement égales $c_p \simeq c_v$.
- La capacité thermique d'un système condensé dépend essentiellement de la température T :

$$C_{\text{système condensé}} \simeq C(T)$$

- Sur un large domaine de températures les capacités thermiques des systèmes condensés sont approximativement constantes.

$$C_{\text{système condensé}} \simeq Cst$$

Ordres de grandeur :

Élément	État (à P et T ambiant)	Capacité Thermique Massique $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Eau	Liquide	4.2×10^3
Eau	Solide	2.10×10^3
Éthanol	Liquide	2.4×10^3
Aluminium	Solide	897
Plomb	Solide	130
Air (à 20°)	Gazeux	~ 100

Pour l'air $c_v \text{ molaire} \simeq \frac{5}{2} R$ $c_p \text{ molaire} \simeq \frac{7}{2} R$

Capacité massique = $c_{\text{molaire}} \times \frac{1}{\text{Masse molaire}} = \frac{c_{\text{molaire}}}{29 \text{ g.mol}} \sim \frac{3 \times 10}{30} = 1 \text{ J.k}^{-1}.\text{g}^{-1}$

6. Surtout lorsqu'on est à des températures et pressions proches d'un changement d'état.

4.3 Hors programme : Capacités thermiques des solides monoatomiques

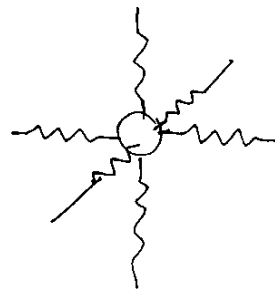
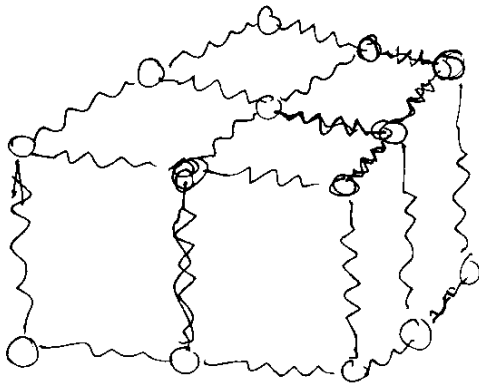
Loi de DULONG et PETIT (1819)

Aux températures usuelles, la capacité thermique molaire à pression constante $C_{P,molaire(solide)}(T)$ de **solides monoatomiques** vaut $3R = 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ **indépendamment de la nature du solide.**

a. La capacité thermique molaire à pression constante $C_{P,molaire(solide)}(T)$ diffère peu de la capacité thermique molaire à volume constante $C_{V,molaire(solide)}(T)$ pour les systèmes condensés.

Interprétation :

Modèle d'une phase condensée (par exemple solide) avec des ressorts



Chaque atome peut vibrer dans les 3 directions

Energie d'une particule

$$= \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2} K (x^2 + y^2 + z^2)$$

Théorème d'équipartition de l'énergie

$$U = N \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{Car 6 termes quadratiques})$$

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

$$C_{V,molaire} = \frac{1}{n} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = 3R$$

$$C_{P,molaire} = \frac{1}{n} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P = 3R$$

Cependant on constate expérimentalement, pour certains éléments, que cette loi n'est pas bien vérifiée :

La courbe $C_{P,molaire}(T)$ est présentée figure 4 pour deux solides monoatomiques.

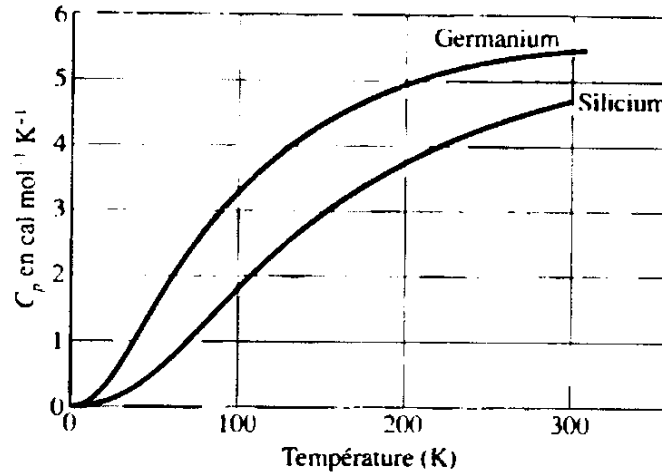


FIGURE 4 – Capacité thermique molaire du silicium et du germanium, en cal · K⁻¹ · mol⁻¹

⚠ Attention Ces courbes sont exprimés en cal · K⁻¹ · mol⁻¹. La calorie est une ancienne unité de mesure de l'énergie, presque plus utilisée aujourd'hui. 1 Cal = 4,186J....

Les mesures de C_P et C_V en fonction de la température ont eu une importance fondamentale en physique quantique et en physique statistique. De nombreux modèles microscopiques ont été développés pour retrouver théoriquement ces lois d'évolutions.

La loi de Dulong et Petit prévoit que ces courbes soient des droites, de valeur $3R$. Les modèles de Debye et Einstein, plus complexes, permettent de mieux décrire ces courbes, lorsque la loi de Dulong et Petit ne marche plus. Mais ces modèles font appel à la mécanique quantique et à des descriptions utilisant la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann...

Modèle de Debye: • Les vibrations dans un solide ne sont plus des vibrations individuelles de chaque atome, mais collectives \Rightarrow Phonons

• Chaque phonon a une longueur d'onde quantifiée et une Énergie de vibration associée

$\Rightarrow U = \sum \text{Energies des phonons} \rightarrow C_V \propto aT + bT^3 \rightarrow$ Marche bien sauf pour les hautes températures.

Modèle d'Einstein:

• On considère que chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique en mécanique quantique. Énergie OH = $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$

• On utilise la distribution statistique de Maxwell-Boltzmann

\Rightarrow On trouve $C_V \propto \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/T} \rightarrow$ Cette distribution colle bien aux courbes sauf à basse température.