LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

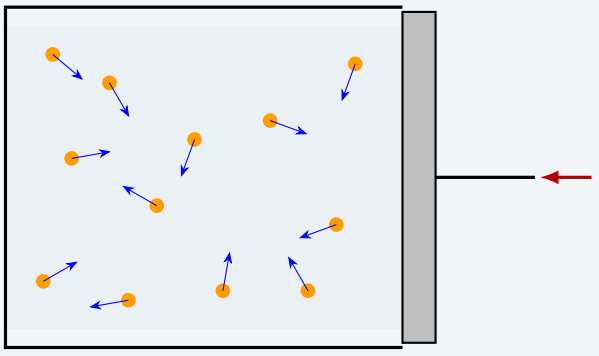
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

T1

THERMODYNAMIQUE

Descriptions microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

Échelles de description — Gaz parfait : modèle cinétique — Variables d'état — Équations d'état — Coefficients thermoélastiques



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

> *Si, dans un cataclysme, toute la connaissance scientifique devait être détruite et qu'une seule phrase passe aux générations suivantes, ce serait l'hypothèse atomique : toutes les choses sont faites d'atomes.*
>
> — Richard Feynman, *Le cours de physique de Feynman* (1963)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Gaz parfait : modèle cinétique »

T1 — Systèmes à l'équilibre

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Distinguer les échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique ; évaluer un libre parcours moyen.
- Définir un système fermé, ouvert ou isolé, une variable d'état extensive ou intensive, l'équilibre thermodynamique.
- Établir l'expression de la pression cinétique d'un gaz parfait dans un modèle simplifié.
- Relier la température à l'énergie cinétique moyenne des molécules ; calculer une vitesse quadratique moyenne.
- Utiliser l'équation d'état du gaz parfait et le modèle de la phase condensée indilatable et incompressible.
- Exploiter des isothermes d'Amagat et l'équation de Van der Waals pour discuter l'écart au gaz parfait.
- Définir et calculer les coefficients thermoélastiques α, β et χ_T.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Gaz parfait : modèle cinétique » montre des particules en mouvement dans une enceinte : on y mesure la pression exercée sur le piston et on la compare à nRT/V.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Échelles de description de la matière . . . 4
I.1 Trois échelles . . . 4
I.2 Libre parcours moyen . . . 4
I.3 Système thermodynamique . . . 5
II Modèle cinétique du gaz parfait . . . 6
II.1 Les lois expérimentales des gaz . . . 6
II.2 Hypothèses du modèle . . . 6
II.3 Pression cinétique . . . 7
II.4 Température cinétique . . . 8
II.5 Équation d'état du gaz parfait . . . 8
II.6 Énergie interne du gaz parfait . . . 9
III Description macroscopique d'un système à l'équilibre . . . 11
III.1 Variables d'état . . . 11
III.2 Équilibre thermodynamique . . . 12
III.3 Équation d'état . . . 13
III.4 Mélange idéal de gaz parfaits . . . 13
IV Écarts au modèle du gaz parfait . . . 15
IV.1 Isothermes d'Amagat . . . 15
IV.2 Modèle de Van der Waals . . . 16
V Coefficients thermoélastiques . . . 17
V.1 Définitions . . . 17
VI Compléments : distribution des vitesses de Maxwell . . . 19
VII Synthèse . . . 20

VIII Exercices d'approfondissement 20
IX Classiques des concours 22

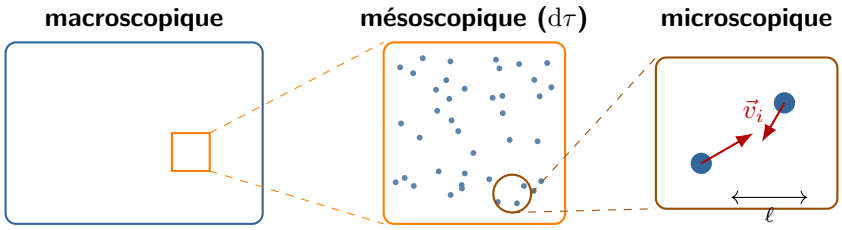
I Échelles de description de la matière

I.1 Trois échelles

La thermodynamique étudie des systèmes contenant un nombre gigantesque de particules : une mole contient $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ entités. Il est hors de question de suivre chaque molécule par la mécanique du point (chapitres M1 à M8) : on change de point de vue.

Définition — Échelles de description

- **Échelle microscopique** : celle des particules (atomes, molécules, ions), de taille $d \sim 10^{-10}\,\mathrm{m}$. On y décrit positions et vitesses individuelles.
- **Échelle macroscopique** : celle de l'expérimentateur ($L \sim 1\,\mathrm{cm}$ à $1\,\mathrm{m}$). On y mesure des grandeurs globales : pression, température, volume, masse…
- **Échelle mésoscopique** : intermédiaire ($\ell_{\text{méso}} \sim 1\,\mu\mathrm{m}$), petite devant L mais contenant encore un très grand nombre de particules. C'est à cette échelle que l'on définit les **grandeurs locales** (masse volumique $\rho(M)$, pression $P(M)$, température $T(M)$…) comme des moyennes sur un volume élémentaire $\mathrm{d}\tau$.



Ordres de grandeur

Un verre contenant $200\,\mathrm{mL}$ d'eau liquide renferme $n = 200/18 \approx 11\,\mathrm{mol}$, soit $N \approx 7 \times 10^{24}$ molécules : chacune dispose d'un volume moyen $V/N \approx 3 \times 10^{-29}\,\mathrm{m}^3$, soit un cube de côté $0{,}3\,\mathrm{nm}$, comparable à la taille d'une molécule. Vaporisée sous $1\,\mathrm{bar}$ à $100\,^\circ\mathrm{C}$, la même eau occuperait environ $340\,\mathrm{L}$: la distance entre molécules serait environ dix fois plus grande. Un cube d'air de $1\,\mu\mathrm{m}$ de côté contient encore $2{,}5 \times 10^7$ molécules : l'échelle mésoscopique est bien « pleine ».

Remarque

Un **micro-état** est la donnée des positions et vitesses de toutes les particules ; un **macro-état** est la donnée des seules grandeurs macroscopiques. Un nombre gigantesque de micro-états correspond au même macro-état, et même à l'équilibre le micro-état change sans cesse : la thermodynamique ne s'intéresse qu'aux moyennes.

I.2 Libre parcours moyen

Définition — Libre parcours moyen

Le **libre parcours moyen** ℓ est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs avec d'autres particules.

Modélisons une molécule comme une sphère de diamètre d se déplaçant parmi des molécules immobiles de densité particulaire $n^* = N/V$. Elle heurte toute molécule dont le centre se trouve dans un cylindre de section

$\sigma = \pi d^2$ (la « section efficace ») construit autour de sa trajectoire. Sur une longueur ℓ, ce cylindre contient en moyenne une molécule lorsque $n^* \pi d^2 \ell = 1$.

Ordre de grandeur du libre parcours moyen R

$$\ell \simeq \frac{1}{n^* \pi d^2}$$

(un calcul plus précis, tenant compte du mouvement des autres molécules, introduit un facteur $1/\sqrt{2}$).

Ordres de grandeur

- Air dans les conditions usuelles : $n^* = \dfrac{P}{k_B T} \approx 2{,}5 \times 10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$, distance moyenne entre molécules $(n^*)^{-1/3} \approx 3{,}4\,\mathrm{nm}$, et $\ell \approx 0{,}1\,\mu\mathrm{m}$ (avec $d \approx 0{,}37\,\mathrm{nm}$).
- Liquide : les molécules sont au contact, $\ell \sim d \sim 0{,}3\,\mathrm{nm}$.
- Vide poussé ($P \sim 10^{-4}\,\mathrm{Pa}$) : ℓ de l'ordre de la dizaine de mètres, bien plus grand que l'enceinte.

À température fixée, $\ell \propto 1/n^* \propto 1/P$:

Air à 300 K	1 bar (ambiant)	10 Pa (vide primaire)	10^{-10} Pa (ultravide)
ℓ	$\sim 0{,}1\,\mu\mathrm{m}$	$\sim 1\,\mathrm{mm}$	$\sim 100\,\mathrm{km}$

Remarque

Un gaz dans les conditions usuelles est donc **dilué** : $d \ll (n^*)^{-1/3} \ll \ell$. Le volume propre des molécules ne représente qu'environ un millième du volume offert. Ce constat fonde le modèle du gaz parfait.

I.3 Système thermodynamique

Définition — Système thermodynamique

Un **système** est le contenu d'une surface fermée Σ (réelle ou fictive) ; le reste de l'univers est le **milieu extérieur**. Le système est :

- **ouvert** s'il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ;
- **fermé** s'il n'échange pas de matière (mais éventuellement de l'énergie) ;
- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie.

Remarque

Un système fermé n'est pas nécessairement « enfermé » : une masse de gaz donnée que l'on suit dans son écoulement est un système fermé, alors que le contenu fixe d'une tuyère est un système ouvert. Les systèmes ouverts seront étudiés au chapitre T6. La surface Σ est une surface fermée « au sens mathématique » (elle délimite un volume) ; elle n'est pas forcément une paroi matérielle. Un système est **homogène** si ses grandeurs intensives varient continûment (eau salée non saturée), **hétérogène** sinon (eau et glaçons : la masse volumique est discontinue à l'interface).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 — Échelles et libre parcours moyen ✦✧✧✧✧

Le diazote est assimilé à des sphères de diamètre $d = 0{,}37\,\text{nm}$, à $T = 300\,\text{K}$.

Q-1) Calculer la densité particulaire n^* à $P = 1{,}0 \times 10^5\,\text{Pa}$ (on admettra $P = n^* k_B T$, établi plus loin), puis la distance moyenne a entre molécules.

Q-2) Évaluer le libre parcours moyen ℓ et le comparer à a et à d.

Q-3) Que devient ℓ dans une enceinte où $P = 10^{-4}\,\text{Pa}$? Commenter pour une enceinte de $50\,\text{cm}$.

Correction

Q-1) $n^* = P/(k_B T) = 1{,}0 \times 10^5/(1{,}38 \times 10^{-23} \times 300) = 2{,}4 \times 10^{25}\,\text{m}^{-3}$; $a = (n^*)^{-1/3} = 3{,}5\,\text{nm}$.

Q-2) $\ell = 1/(n^* \pi d^2) = 1/(2{,}4 \times 10^{25} \times \pi \times (3{,}7 \times 10^{-10})^2) \approx 9{,}7 \times 10^{-8}\,\text{m} \approx 0{,}1\,\mu\text{m}$. On a $d \ll a \ll \ell$: $\ell \approx 30\,a \approx 260\,d$.

Q-3) ℓ est inversement proportionnel à P (à T fixée) : $\ell' = \ell \times 10^5/10^{-4} \approx 100\,\text{m}$. Les molécules traversent l'enceinte sans se heurter : elles ne subissent que des chocs sur les parois (régime « moléculaire ») et la notion de grandeur locale perd son sens.

II Modèle cinétique du gaz parfait

II.1 Les lois expérimentales des gaz

Avant toute théorie microscopique, l'étude expérimentale des gaz peu denses a dégagé quatre lois :

- **loi de Boyle–Mariotte** (1662–1676) : à température et quantité de gaz fixées, $PV = \text{cste}$;
- **loi de Charles** (1787) : à pression fixée, le volume varie linéairement avec la température ;
- **loi de Gay-Lussac** (1802) : à volume fixé, la pression varie linéairement avec la température ;
- **loi d'Avogadro–Ampère** (1811) : à pression et température fixées, tous les gaz ont le même volume molaire.

Prolongées vers les basses températures, les droites de Charles et de Gay-Lussac s'annulent toutes pour $\theta = -273{,}15\,^\circ\text{C}$: c'est l'origine de l'échelle absolue de température. Ces lois sont résumées par $PV = nRT$, que nous allons retrouver à partir d'un modèle microscopique.

II.2 Hypothèses du modèle

Définition — Gaz parfait (point de vue microscopique)

Un **gaz parfait** est un gaz dont les particules :

- sont assimilables à des points matériels (taille négligeable devant la distance moyenne entre elles) ;
- n'interagissent pas entre elles à distance (énergie potentielle d'interaction nulle) ;
- ne subissent que des chocs (supposés élastiques) entre elles et sur les parois.

À l'équilibre, en l'absence de champ extérieur, la répartition des molécules et de leurs vitesses est :

- **homogène** : la densité particulaire n^* est la même en tout point ;
- **isotrope** : aucune direction n'est privilégiée, donc $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ et $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$.

Définition — Vitesse quadratique moyenne

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \qquad \text{avec} \qquad \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2.$$

✗ Attention, erreurs fréquentes

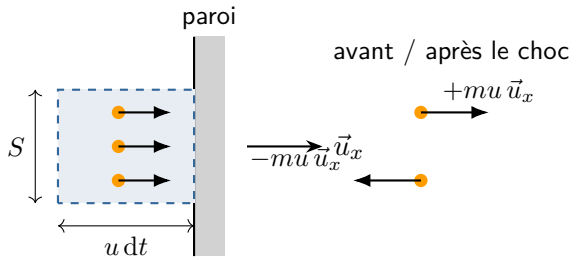
$\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ mais $\langle v \rangle \neq 0$ et $u \neq 0$: les molécules s'agitent en tous sens, la vitesse moyenne vectorielle est nulle, pas la norme moyenne. De plus $u \neq \langle v \rangle$ en général (on montre que $u \approx 1{,}09\,\langle v \rangle$ pour la distribution de Maxwell).

II.3 Pression cinétique

La pression exercée par le gaz sur une paroi résulte des innombrables chocs des molécules sur celle-ci : chaque choc transfère de la quantité de mouvement à la paroi.

Définition — Pression

La force pressante exercée par un fluide sur un élément de paroi d'aire $\mathrm{d}S$, de normale $\vec{n}$ orientée vers l'extérieur du fluide, est $\mathrm{d}\vec{F} = P\,\mathrm{d}S\,\vec{n}$. La pression P s'exprime en pascals ($1\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{N\cdot m^{-2}}$) ; $1\,\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$, $1\,\mathrm{atm} = 1{,}013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$.



Pression cinétique R D

Pour un gaz parfait de densité particulaire n^* et de molécules de masse m :

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

Démonstration (modèle simplifié). On remplace la distribution réelle des vitesses par un modèle où toutes les molécules ont la même norme de vitesse u, dirigée selon l'un des six sens $\pm\vec{u}_x, \pm\vec{u}_y, \pm\vec{u}_z$ avec la même probabilité $1/6$ (ce qui respecte homogénéité et isotropie).

1. Pendant $\mathrm{d}t$, les molécules qui frappent l'aire S de la paroi (normale $\vec{u}_x$) sont celles qui se déplacent selon $+\vec{u}_x$ et se trouvent dans le cylindre de base S et de hauteur $u\,\mathrm{d}t$: leur nombre est $\mathrm{d}N = \frac{1}{6}\,n^*\,S\,u\,\mathrm{d}t$.
2. Lors d'un choc élastique, la vitesse $u\,\vec{u}_x$ devient $-u\,\vec{u}_x$: la quantité de mouvement de la molécule varie de $-2mu\,\vec{u}_x$. D'après le principe des actions réciproques, la paroi reçoit $+2mu\,\vec{u}_x$.
3. La quantité de mouvement reçue par la paroi pendant $\mathrm{d}t$ est $\mathrm{d}\vec{p} = \mathrm{d}N \times 2mu\,\vec{u}_x = \frac{1}{3}\,n^*\,m\,u^2\,S\,\mathrm{d}t\,\vec{u}_x$.
4. La force moyenne exercée sur la paroi est $\vec{F} = \mathrm{d}\vec{p}/\mathrm{d}t = \frac{1}{3}\,n^* mu^2\,S\,\vec{u}_x = P\,S\,\vec{u}_x$, d'où le résultat. □

Remarque

Un calcul avec la vraie distribution des vitesses (projection v_x, intégration sur les molécules telles que $v_x > 0$) conduit exactement au même résultat, u désignant alors la vitesse quadratique moyenne : le modèle simplifié est « juste par chance », car le facteur $1/6$ compense exactement l'approximation $v_x = u$. On peut le vérifier avec la simulation « Gaz parfait : modèle cinétique ».

II.4 Température cinétique

Définition — Température cinétique

Pour un gaz parfait **monoatomique**, la température absolue T est définie par :

$$\frac{1}{2}\,m\,u^2 = \frac{3}{2}\,k_B\,T$$

où $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ est la constante de Boltzmann. T s'exprime en kelvins : $T(\mathrm{K}) = \theta(^\circ\mathrm{C}) + 273{,}15$.

Remarque

Échelles de température. L'échelle Celsius est historiquement fixée par la fusion de la glace ($0\,^\circ\mathrm{C}$) et l'ébullition de l'eau ($100\,^\circ\mathrm{C}$) sous $1\,\mathrm{atm}$. L'échelle absolue (kelvin) a son zéro là où cesse l'agitation thermique ; elle est fixée par la température du point triple de l'eau, $T_3 = 273{,}16\,\mathrm{K}$ ($\theta_3 = 0{,}01\,^\circ\mathrm{C}$). Un écart de $1\,\mathrm{K}$ égale un écart de $1\,^\circ\mathrm{C}$. L'échelle Fahrenheit, encore utilisée aux États-Unis, vérifie $\theta_F = \frac{9}{5}\theta + 32$.

La température mesure donc l'**agitation thermique** : c'est, à un facteur près, l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule. Pour une molécule polyatomique, l'énergie cinétique de translation vérifie la même relation ; c'est l'énergie totale (translation + rotation) qui change, voir T3.

Vitesse quadratique moyenne R

En notant $M = N_A\,m$ la masse molaire et $R = N_A\,k_B = 8{,}314\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ la constante des gaz parfaits :

$$u = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Ordres de grandeur

À $T = 300\,\mathrm{K}$: $u \approx 1{,}9\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$ pour $\mathrm{H_2}$, $1{,}4\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$ pour He, $520\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ pour $\mathrm{N_2}$, $480\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ pour $\mathrm{O_2}$. Ces vitesses sont de l'ordre de la vitesse du son dans le gaz ($340\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ dans l'air), ce qui n'est pas un hasard : le son se propage grâce à l'agitation moléculaire.

II.5 Équation d'état du gaz parfait

En combinant $P = \frac{1}{3}n^*mu^2$ et $\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_BT$, on obtient $P = n^*k_BT$. Avec $n^* = N/V$ et $N = n\,N_A$:

Équation d'état du gaz parfait R D

$$PV = N\,k_B\,T = n\,R\,T$$

avec P en Pa, V en m^3, n en mol, T en K.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Utiliser les unités SI : V en m^3 ($1\,\mathrm{L} = 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$), P en Pa et T en **kelvins**, jamais en degrés Celsius.
- La relation $PV = nRT$ ne s'applique qu'à un gaz (dilué) : jamais à un liquide ou un solide.

Autres écritures de l'équation d'état M

En notant M la masse molaire, $\rho = m/V$ la masse volumique, $v = V/m$ le volume massique et $r = R/M$ la constante massique du gaz :

$$P = n^* k_B T \qquad PV_m = RT \qquad Pv = rT \qquad P = \rho\, r\, T = \frac{\rho RT}{M}.$$

Le volume molaire $V_m = RT/P$ ne dépend pas du gaz, mais le volume massique $v = RT/(MP)$ en dépend.

Ordres de grandeur

Volume molaire d'un gaz parfait $V_m = RT/P$: $22{,}4\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ à $0\,^\circ\mathrm{C}$ sous $1{,}013\,\mathrm{bar}$, $24{,}8\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$ sous $1\,\mathrm{bar}$. Masse volumique de l'air ($M = 29\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) : $\rho = PM/(RT) \approx 1{,}2\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$.

☞ Méthode — Utiliser l'équation d'état pour une évolution M

Lorsqu'une quantité de gaz parfait passe d'un état (P_1, V_1, T_1) à un état (P_2, V_2, T_2) *sans échange de matière*, n est constant et

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}.$$

Si de la matière entre ou sort, on calcule n avant et après : $n_1 = \dfrac{P_1 V_1}{RT_1}$, $n_2 = \dfrac{P_2 V_2}{RT_2}$.

II.6 Énergie interne du gaz parfait

Définition — Énergie interne

L'**énergie interne** U d'un système est la somme des énergies cinétiques microscopiques de ses particules (dans le référentiel où il est globalement au repos) et de leurs énergies potentielles d'interaction mutuelle.

Dans un gaz parfait, les particules n'interagissent pas : U se réduit à l'énergie cinétique microscopique. Pour un gaz **monoatomique**, cette énergie est purement de translation : $U = N \cdot \frac{3}{2} k_B T$.

Énergie interne et capacité thermique isochore du gaz parfait R D

monoatomique : $U = \dfrac{3}{2}\,nRT$ diatomique (températures usuelles) : $U = \dfrac{5}{2}\,nRT$.

U ne dépend que de T (**première loi de Joule**). On définit la capacité thermique à volume constant

$C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, d'où $\Delta U = C_V\,\Delta T$ avec $C_V = \frac{3}{2}nR$ (monoatomique) ou $\frac{5}{2}nR$ (diatomique).

Remarque

Théorème d'équipartition (admis). À l'équilibre à la température T, chaque terme quadratique indépendant de l'énergie d'une molécule (« degré de liberté ») contribue en moyenne pour $\frac{1}{2}k_BT$. Un atome possède trois degrés de translation ($\frac{3}{2}k_BT$) ; une molécule diatomique possède en plus deux degrés de rotation ($\frac{5}{2}k_BT$), ses vibrations n'étant pas excitées aux températures usuelles (elles sont « gelées »). Ces résultats seront exploités au chapitre T3.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 — Vitesses moléculaires et atmosphère

✦✧✧✧✧

Q-1) Calculer la vitesse quadratique moyenne de H_2, He et N_2 à $T = 1000\,\mathrm{K}$, température de la haute atmosphère terrestre.

Q-2) La vitesse de libération terrestre vaut $11{,}2\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$. Sachant qu'une fraction non négligeable des molécules peut s'échapper dès que u dépasse environ $1/6$ de cette vitesse, expliquer pourquoi l'atmosphère terrestre ne contient presque pas de dihydrogène ni d'hélium.

Correction

Q-1) $u = \sqrt{3RT/M}$: $u_{H_2} = \sqrt{3\times 8{,}314\times 1000/2\times 10^{-3}} = 3{,}5\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$; $u_{He} = 2{,}5\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$; $u_{N_2} = 0{,}94\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$.

Q-2) Le seuil vaut $11{,}2/6 \approx 1{,}9\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$. Il est dépassé par H_2 et He, pas par N_2 (ni O_2). Les molécules les plus rapides de la queue de la distribution de Maxwell s'échappent en permanence et, sur des milliards d'années, les gaz légers ont quasiment disparu.

EXERCICE 3 — Gonflage d'un pneu

✦✧✧✧✧

Un pneu de volume $V = 30\,\mathrm{L}$ (supposé constant) contient de l'air à $P_1 = 3{,}2\,\mathrm{bar}$ et $\theta_1 = 15\,^\circ\mathrm{C}$.

Q-1) Calculer la quantité de matière d'air contenue dans le pneu.

Q-2) Après un long trajet, l'air atteint $\theta_2 = 45\,^\circ\mathrm{C}$. Calculer la nouvelle pression. Pourquoi conseille-t-on de vérifier la pression « à froid » ?

Correction

Q-1) $n = \dfrac{P_1V}{RT_1} = \dfrac{3{,}2\times 10^5\times 30\times 10^{-3}}{8{,}314\times 288} = 4{,}0\,\mathrm{mol}.$

Q-2) À n et V fixés, $P_2 = P_1\,T_2/T_1 = 3{,}2\times 318/288 = 3{,}53\,\mathrm{bar}$. La pression augmente de 10 % : la consigne du constructeur est donnée à froid, une mesure à chaud conduirait à sous-gonfler le pneu.

EXERCICE 4 Termes quadratiques et équipartition

Q-1) Parmi les énergies suivantes, lesquelles sont quadratiques dans une variable : mgz ; $\frac{1}{2}kx^2$; $mg\ell(1-\cos\theta)$; $\frac{1}{2}mg\ell\theta^2$; $\frac{1}{2}J\dot{\varphi}^2$?

Q-2) En déduire l'énergie moyenne d'une molécule diatomique rigide (translation et deux rotations), puis l'énergie interne et la capacité thermique massique à volume constant du diazote ($M = 28\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Correction

Q-1) Sont quadratiques : $\frac{1}{2}kx^2$, $\frac{1}{2}mg\ell\theta^2$ (approximation des petits angles du pendule) et $\frac{1}{2}J\dot{\varphi}^2$. Ne le sont pas : mgz (linéaire) et $mg\ell(1-\cos\theta)$.

Q-2) Trois termes de translation $\frac{1}{2}mv_{Gi}^2$ et deux de rotation $\frac{1}{2}J\dot{\varphi}^2$, $\frac{1}{2}J\dot{\theta}^2$: $\langle e\rangle = \frac{5}{2}k_BT$. $U = \frac{5}{2}nRT$, $c_V = \dfrac{5R}{2M} = 742\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$.

EXERCICE 5 Fuite d'une bouteille d'argon

Une bouteille rigide de volume $V = 20\,\mathrm{L}$ contient de l'argon (gaz parfait monoatomique, $M = 40\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) sous $P = 3{,}0\,\mathrm{bar}$ à $T = 300\,\mathrm{K}$. Le robinet fuit ; on mesure plus tard $P' = 2{,}0\,\mathrm{bar}$ et $T' = 290\,\mathrm{K}$.

Q-1) Calculer la masse d'argon initiale, la densité particulaire et la vitesse quadratique moyenne des atomes.

Q-2) Quelle masse d'argon s'est échappée ?

Q-3) À quelle température faudrait-il porter la bouteille pour retrouver la pression P ?

Correction

Q-1) $n = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{3\times10^5\times20\times10^{-3}}{8{,}314\times300} = 2{,}41\,\mathrm{mol}$, soit $m = 96\,\mathrm{g}$; $n^* = P/(k_BT) = 7{,}2\times10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}$; $u = \sqrt{3RT/M} = 432\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$.

Q-2) $n' = \dfrac{P'V}{RT'} = 1{,}66\,\mathrm{mol}$: il s'est échappé $0{,}75\,\mathrm{mol}$, soit $30\,\mathrm{g}$.

Q-3) À n' et V fixés : $T'' = \dfrac{PV}{n'R} = T'\dfrac{P}{P'} = 435\,\mathrm{K}$.

III Description macroscopique d'un système à l'équilibre

III.1 Variables d'état

Définition — Variables d'état

Les **variables d'état** sont les grandeurs macroscopiques mesurables qui décrivent l'état d'un système : P, V, T, n, m, ρ… Elles se répartissent en deux catégories :

- une grandeur **extensive** est proportionnelle à la taille du système et additive par réunion de deux systèmes : V, m, n, N, énergie interne U… ;
- une grandeur **intensive** est indépendante de la taille du système et définie localement : P, T, ρ, n^*…

☞ Méthode — Reconnaître une grandeur intensive ou extensive M

On réunit par la pensée deux copies identiques du système : une grandeur extensive double, une grandeur intensive est inchangée. Le rapport de deux grandeurs extensives est intensif : masse volumique $\rho = m/V$, volume molaire $V_m = V/n$, volume massique $v = V/m$, fraction molaire $x_i = n_i/n$.

III.2 Équilibre thermodynamique

Définition — Équilibre thermodynamique

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont **constantes dans le temps** et qu'il n'existe aucun flux (de matière, d'énergie) en son sein ni avec l'extérieur. Cela suppose simultanément :

- l'**équilibre mécanique** : forces équilibrées ; pour un système séparé de l'extérieur par une paroi mobile sans masse ni frottement, $P = P_{\text{ext}}$;
- l'**équilibre thermique** : température uniforme ; si la paroi laisse passer la chaleur (paroi *diatherme*), $T = T_{\text{ext}}$;
- l'équilibre chimique et l'équilibre entre phases (chapitre T5).

Remarque

Pour un système à l'équilibre, en l'absence de champ extérieur, les grandeurs intensives sont **uniformes**. En présence de pesanteur, la pression varie avec l'altitude (chapitre T2) mais l'équilibre reste défini localement. La **loi zéro** de la thermodynamique affirme que deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième le sont entre eux : c'est ce qui donne un sens à la mesure par un thermomètre.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Un état **stationnaire** n'est pas forcément un état d'équilibre : le mur d'une maison chauffée en hiver a une température constante en chaque point mais non uniforme, et il est traversé par un flux thermique permanent.
- Deux systèmes en équilibre mécanique n'ont pas forcément la même pression : un piston pesant de masse m et de section S, en équilibre, impose $P_{\text{gaz}} = P_0 + mg/S$.
- L'équilibre mécanique (propagation de la pression à la vitesse du son) est en général atteint beaucoup plus vite que l'équilibre thermique (diffusion lente de l'énergie).

☞ Méthode — Déterminer un état d'équilibre final M

1. Écrire les conditions d'équilibre **mécanique** (principe fondamental de la statique appliqué à chaque paroi mobile) : elles donnent les pressions.
2. Écrire les conditions d'équilibre **thermique** (parois diathermes : $T = T_{\text{ext}}$) : elles donnent les températures.
3. Compléter avec l'équation d'état de chaque sous-système et la conservation de la matière.

Si l'énoncé distingue un état « intermédiaire » juste après une perturbation brutale, seul l'équilibre mécanique y est réalisé.

III.3 Équation d'état

Définition — Équation d'état

Pour un corps pur sous une seule phase, à l'équilibre, les variables P, V, T et n ne sont pas indépendantes : elles sont liées par une relation $f(P,V,T,n) = 0$ appelée **équation d'état**. Deux variables intensives suffisent à fixer l'état intensif du système, par exemple (P,T).

Deux modèles fondamentaux R

- **Gaz parfait** : $PV = nRT$; c'est la limite de tout gaz réel aux faibles pressions.
- **Phase condensée indilatable et incompressible** (liquide ou solide) : le volume ne dépend ni de T ni de P,

$$V = n\,V_m = \text{cste} \qquad \text{soit} \qquad \rho = \text{cste}.$$

Ordres de grandeur

Masses volumiques : air $1{,}2\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$; eau liquide $1{,}0\times10^{3}\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$; fer $7{,}9\times10^{3}\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$; mercure $13{,}6\times10^{3}\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$. Le volume molaire de l'eau liquide ($18\,\mathrm{cm^{3}\cdot mol^{-1}}$) est environ 1300 fois plus petit que celui de la vapeur dans les conditions usuelles.

Énergie interne d'une phase condensée R

L'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de sa température : $\Delta U = C\,\Delta T$, où $C = mc$ est sa capacité thermique (pas besoin de préciser « à volume constant », puisque le volume ne varie pas).

Ordres de grandeur

Capacités thermiques massiques : eau liquide $c = 4{,}18\times10^{3}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$; cuivre $385\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$. Ramenée à la mole, la capacité d'un solide est voisine de $3R \approx 25\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ (loi de Dulong et Petit), celle d'un gaz monoatomique de $\frac{3}{2}R$. Chauffer de $10\,\mathrm{K}$ l'eau liquide augmente son volume d'environ $0{,}2\,\%$ seulement.

III.4 Mélange idéal de gaz parfaits

Loi de Dalton

Dans un mélange idéal de gaz parfaits occupant le volume V à la température T, chaque constituant i se comporte comme s'il était seul. Sa **pression partielle** vaut $P_i = \dfrac{n_i RT}{V} = x_i\,P$, et la pression totale est $P = \sum_i P_i$.

Remarque

L'air sec contient environ 78 % de diazote, 21 % de dioxygène et 1 % d'argon (en moles). Sous $P = 1\,\mathrm{bar}$, la pression partielle du dioxygène vaut donc $P_{\mathrm{O_2}} \approx 0{,}21\,\mathrm{bar}$; c'est elle qui conditionne la respiration (en altitude, elle diminue avec P).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 Intensive ou extensive ?

Pour chacune des grandeurs suivantes, préciser si elle est intensive ou extensive : masse m, pression P, volume molaire V_m, quantité de matière n, température T, énergie cinétique totale E_c des molécules, densité particulaire n^*, masse molaire M.

Correction

Extensives : m, n, E_c (somme sur les molécules). Intensives : P, $V_m = V/n$, T, $n^* = N/V$, $M = m/n$ (rapports de grandeurs extensives ou grandeurs locales).

EXERCICE 7 Pompe à vide

Un récipient de volume $V = 2{,}0\,\mathrm{L}$ contient de l'air à $P_0 = 1{,}0\,\mathrm{bar}$. Une pompe à piston de volume $v = 0{,}10\,\mathrm{L}$ effectue des cycles : on relie le cylindre (initialement vide) au récipient, l'ensemble se met en équilibre de pression, puis on isole le cylindre et on le vide. La température reste constante.

Q-1) Exprimer la pression P_n dans le récipient après n coups de pompe.

Q-2) Combien de coups faut-il pour atteindre $P = 1{,}0\,\mathrm{mbar}$?

Correction

Q-1) À chaque coup, le gaz du récipient (quantité fixée, T constante) occupe $V + v$ au lieu de V : $P_{k+1}(V+v) = P_k V$, donc $P_n = P_0 \left(\dfrac{V}{V+v}\right)^n$ (suite géométrique).

Q-2) $n = \dfrac{\ln(P_0/P)}{\ln\left((V+v)/V\right)} = \dfrac{\ln 1000}{\ln 1{,}05} = 141{,}6$: il faut 142 coups. La pression ne s'annule jamais : une pompe réelle est en outre limitée par le volume mort du cylindre.

EXERCICE 8 Piston lesté sur une enceinte diatherme

Un cylindre vertical diatherme, de section $S = 50\,\mathrm{cm}^2$, contient n moles d'air surmontées d'un piston de masse $m = 10\,\mathrm{kg}$ coulissant sans frottement. L'extérieur est à $P_0 = 1{,}0\,\mathrm{bar}$, $T_0 = 293\,\mathrm{K}$; à l'équilibre initial, le piston est à la hauteur $h_1 = 20\,\mathrm{cm}$. On pose brusquement sur le piston une masse $M = 20\,\mathrm{kg}$.

Q-1) Calculer la pression initiale P_1 et n.

Q-2) Juste après les oscillations du piston, l'équilibre mécanique est atteint mais pas l'équilibre thermique ; la hauteur vaut $h_2 = 16{,}5\,\mathrm{cm}$. Calculer P_2 et T_2.

Q-3) Calculer la hauteur finale h_3 une fois l'équilibre thermique atteint.

Correction

Q-1) Équilibre du piston : $P_1 S = P_0 S + mg$, soit $P_1 = P_0 + mg/S = 1{,}0 \times 10^5 + 1{,}96 \times 10^4 = 1{,}20 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$. $n = \dfrac{P_1 S h_1}{R T_0} = \dfrac{1{,}20 \times 10^5 \times 50 \times 10^{-4} \times 0{,}20}{8{,}314 \times 293} = 4{,}9 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

Q-2) $P_2 = P_0 + (m+M)g/S = 1{,}59 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$; $T_2 = \dfrac{P_2 S h_2}{nR} = T_0 \dfrac{P_2 h_2}{P_1 h_1} = 321\,\mathrm{K}$: le gaz brutalement comprimé s'est échauffé.

Q-3) $P_3 = P_2$ et $T_3 = T_0$: $h_3 = h_1 \dfrac{P_1}{P_2} = 15{,}1\,\mathrm{cm}$.

EXERCICE 9 Deux réservoirs à des températures différentes ✦✦✧✧✧

Deux réservoirs de même volume V, reliés par un tube fin de volume négligeable, contiennent au total n moles de gaz parfait. Le premier est maintenu à T_1, le second à $T_2 < T_1$.

Q-1) Le gaz est-il en équilibre thermodynamique ?

Q-2) En régime permanent, exprimer les quantités n_1 et n_2 contenues dans chaque réservoir, puis la pression commune P.

Correction

Q-1) Non : la température n'est pas uniforme et un flux thermique traverse le tube ; c'est un état stationnaire hors équilibre. Chaque réservoir est cependant localement à l'équilibre.

Q-2) Le tube impose l'égalité des pressions (équilibre mécanique) : $\dfrac{n_1 RT_1}{V} = \dfrac{n_2 RT_2}{V}$, soit $n_1 T_1 = n_2 T_2$. Avec $n_1 + n_2 = n$: $n_1 = \dfrac{nT_2}{T_1+T_2}$, $n_2 = \dfrac{nT_1}{T_1+T_2}$ et $P = \dfrac{nR}{V}\dfrac{T_1 T_2}{T_1+T_2}$. Le réservoir froid contient davantage de gaz.

IV Écarts au modèle du gaz parfait

IV.1 Isothermes d'Amagat

Pour tester le modèle, on trace à température fixée le **facteur de compressibilité** $Z = \dfrac{PV_m}{RT}$ en fonction de P : pour un gaz parfait, c'est la droite horizontale d'ordonnée 1.

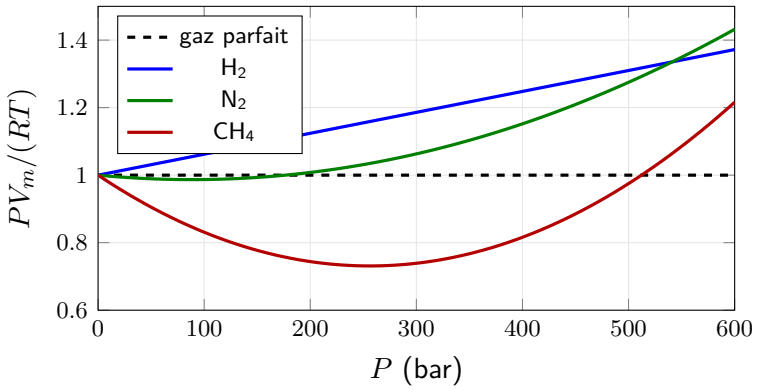


Fig. 1 : Allure des isothermes d'Amagat à $0\,^\circ\mathrm{C}$ (courbes schématiques).

Limite des faibles pressions R

Pour tous les gaz réels, $\lim\limits_{P\to 0} \dfrac{PV_m}{RT} = 1$: **tout gaz réel tend vers le gaz parfait aux faibles pressions**. Dans les conditions usuelles ($P \lesssim 10\,\mathrm{bar}$), l'écart est inférieur à quelques pour cent pour l'air.

Remarque

Une pente négative à basse pression traduit l'effet dominant des **forces attractives** entre molécules (le gaz est plus compressible que le gaz parfait) ; une pente positive traduit l'effet du **volume propre** des molécules (répulsion à courte distance). Aux hautes pressions, ce second effet l'emporte toujours.

Remarque

Isothermes d'Andrews. Dans le diagramme de Clapeyron (v, P), les isothermes d'un gaz réel sont proches des hyperboles du gaz parfait à basse pression et à haute température. À plus haute pression et au-dessous d'une température critique T_C, elles présentent un palier horizontal : le gaz se liquéfie. Le domaine de validité du gaz parfait est donc celui des faibles pressions ($P \ll P_C$) et des températures élevées devant T_C ; il dépend du gaz. Ce diagramme sera exploité au chapitre T5.

IV.2 Modèle de Van der Waals

Équation de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

- b est le **covolume** molaire : volume inaccessible occupé par les molécules elles-mêmes ($b \approx N_A \times \frac{2}{3}\pi d^3$) ;
- a/V_m^2 est la **pression interne** : les attractions entre molécules diminuent la pression exercée sur les parois, d'un terme proportionnel au carré de la densité.

Pour $V_m \gg b$ et $P \gg a/V_m^2$, on retrouve le gaz parfait.

Ordres de grandeur

	H_2	N_2	O_2	CO_2
a $(\mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}})$	0,025	0,137	0,138	0,364
b $(\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$	$2{,}7 \times 10^{-5}$	$3{,}9 \times 10^{-5}$	$3{,}2 \times 10^{-5}$	$4{,}3 \times 10^{-5}$

Dans les conditions usuelles, $b/V_m \sim 2 \times 10^{-3}$ et $a/(V_m^2 P) \sim 2 \times 10^{-3}$: les corrections sont faibles. Les gaz les plus faciles à liquéfier ont un a élevé (attractions fortes).

Remarque

D'autres équations d'état sont utilisées : le **développement du viriel** $Z = 1 + B(T)P + C(T)P^2 + \ldots$, qui décrit les courbes d'Amagat par un développement limité dont les coefficients sont mesurés ; le modèle de **Dieterici** $P(V_m - b) = RT \exp\left(-\dfrac{a}{RTV_m}\right)$, plus précis près du point critique.

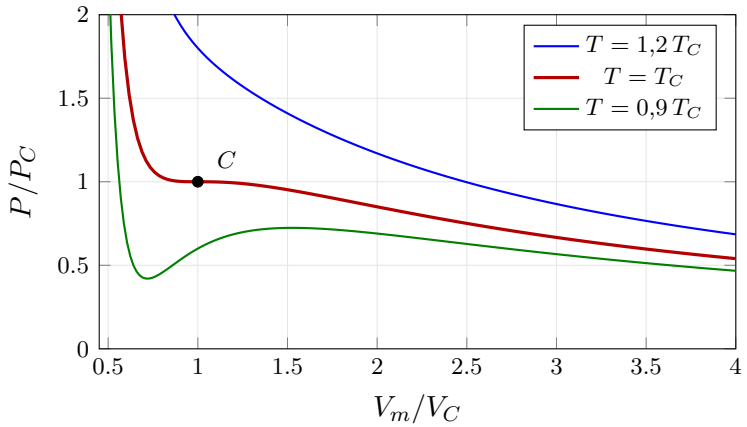


Fig. 2 : Isothermes de Van der Waals en variables réduites, dans le diagramme (P, V_m) : au-dessous de T_C, la courbe présente une portion non physique qui signale la liquéfaction (chapitre T5).

Remarque

Le point critique C est le point d'inflexion à tangente horizontale de l'isotherme critique : $\left(\dfrac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0$ et $\left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$. On obtient (voir exercice) $V_C = 3b$, $T_C = \dfrac{8a}{27Rb}$, $P_C = \dfrac{a}{27b^2}$, et $\dfrac{P_C V_C}{RT_C} = \dfrac{3}{8}$ quel que soit le gaz.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 10 Dioxyde de carbone comprimé

✦✦✧✧✧

Une bouteille de volume $V = 1{,}0\,\mathrm{L}$ contient $n = 1{,}0\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{CO_2}$ à $T = 300\,\mathrm{K}$.

Q-1) Calculer la pression prévue par le modèle du gaz parfait, puis par celui de Van der Waals (données ci-dessus).

Q-2) Montrer que, dans le modèle de Van der Waals, $\dfrac{PV_m}{RT} \simeq 1 + \dfrac{1}{V_m}\left(b - \dfrac{a}{RT}\right)$ à faible densité. En déduire la température de Boyle T_B au-dessus de laquelle le gaz est moins compressible que le gaz parfait.

Correction

Q-1) $V_m = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$. Gaz parfait : $P = RT/V_m = 2{,}49 \times 10^6\,\mathrm{Pa}$. Van der Waals : $P = \dfrac{RT}{V_m - b} - \dfrac{a}{V_m^2} = \dfrac{2494}{9{,}57 \times 10^{-4}} - 3{,}64 \times 10^5 = 2{,}24 \times 10^6\,\mathrm{Pa}$. L'écart (10 %) est dû principalement aux attractions.

Q-2) $PV_m/RT = \dfrac{V_m}{V_m - b} - \dfrac{a}{RTV_m} = \dfrac{1}{1 - b/V_m} - \dfrac{a}{RTV_m} \simeq 1 + \dfrac{b}{V_m} - \dfrac{a}{RTV_m}$. La pente à l'origine (en fonction de $1/V_m$, ou de P) est positive si $T > T_B = \dfrac{a}{Rb} = \dfrac{0{,}364}{8{,}314 \times 4{,}27 \times 10^{-5}} \approx 1025\,\mathrm{K}$.

V Coefficients thermoélastiques

V.1 Définitions

Pour quantifier la réponse du volume ou de la pression d'un corps à une variation de température ou de pression, on définit, pour une quantité de matière fixée :

Définition — Coefficients thermoélastiques

- Coefficient de **dilatation isobare** : $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (en $\mathrm{K^{-1}}$) ;
- coefficient d'**augmentation de pression isochore** : $\beta = \dfrac{1}{P}\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ (en $\mathrm{K^{-1}}$) ;
- coefficient de **compressibilité isotherme** : $\chi_T = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ (en $\mathrm{Pa^{-1}}$).

Le signe $-$ rend χ_T positif : tout corps stable voit son volume diminuer quand on le comprime.

Interprétation et relation entre coefficients D

Pour de petites variations, $\dfrac{\mathrm{d}V}{V} = \alpha\,\mathrm{d}T - \chi_T\,\mathrm{d}P$. De plus, $\alpha = P\,\beta\,\chi_T$.

Démonstration. $V(T,P)$ a pour différentielle $\mathrm{d}V = \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = V\alpha\,\mathrm{d}T - V\chi_T\,\mathrm{d}P$. À volume constant ($\mathrm{d}V = 0$) : $\alpha\,\mathrm{d}T = \chi_T\,\mathrm{d}P$, donc $\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \dfrac{\alpha}{\chi_T} = P\beta$. □

Remarque

Relation cyclique. Plus généralement, si trois variables sont liées par une équation d'état $f(X,Y,Z) = 0$, alors $\left(\dfrac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\dfrac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\dfrac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1$. Appliquée à (V,T,P), elle redonne $\alpha = P\beta\chi_T$. Pour de petites variations autour de (T_0,P_0), à α et χ_T constants : $V \simeq V_0\,[1 + \alpha(T-T_0) - \chi_T(P-P_0)]$; à pression fixée, on retrouve la loi de dilatation $V \simeq V_0\,[1+\alpha(T-T_0)]$ utilisée pour les thermomètres à liquide.

Coefficients du gaz parfait R

$$\alpha = \frac{1}{T}, \qquad \beta = \frac{1}{T}, \qquad \chi_T = \frac{1}{P}$$

Démonstration. $V = nRT/P$: $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \dfrac{nR}{P} = \dfrac{V}{T}$; $\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\dfrac{nRT}{P^2} = -\dfrac{V}{P}$; $P = nRT/V$: $\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \dfrac{P}{T}$. □

Ordres de grandeur

	α (K^{-1})	χ_T (Pa^{-1})
Gaz parfait (300 K, 1 bar)	$3{,}3 \times 10^{-3}$	1×10^{-5}
Eau liquide (20 °C)	2×10^{-4}	$4{,}6 \times 10^{-10}$
Fer	$3{,}5 \times 10^{-5}$	6×10^{-12}

Les phases condensées sont environ 10^4 à 10^6 fois moins compressibles que les gaz : d'où le modèle indilatable et incompressible ($\alpha = 0$, $\chi_T = 0$).

✗ Attention, erreurs fréquentes

Le modèle « incompressible » est une approximation de calcul : il ne faut pas en conclure que β est indéterminé ou nul. Pour un liquide chauffé dans une enceinte rigide, $\beta P = \alpha/\chi_T$ est énorme (voir exercice ci-dessous) : c'est pourquoi on ne remplit jamais complètement une bouteille scellée.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 11 Liquide chauffé dans une enceinte rigide ✦✦✧✧✧

Un récipient rigide est entièrement rempli d'eau liquide à $20\,°\mathrm{C}$ sous $1\,\mathrm{bar}$. On chauffe de $\Delta T = 10\,\mathrm{K}$.

Q-1) En utilisant $\alpha = 2{,}1\times10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}$ et $\chi_T = 4{,}5\times10^{-10}\,\mathrm{Pa}^{-1}$ supposés constants, calculer l'augmentation de pression ΔP.

Q-2) Comparer avec le cas d'un gaz parfait dans les mêmes conditions.

Correction

Q-1) À volume constant : $0 = \alpha\,\Delta T - \chi_T\,\Delta P$, d'où $\Delta P = \dfrac{\alpha}{\chi_T}\Delta T = \dfrac{2{,}1\times10^{-4}}{4{,}5\times10^{-10}}\times 10 = 4{,}7\times10^{6}\,\mathrm{Pa} \approx 47\,\mathrm{bar}$!

Q-2) Gaz parfait : $\Delta P = P\,\Delta T/T = 1\times10/293 = 0{,}034\,\mathrm{bar}$. Le liquide, très peu compressible, exerce une pression considérable lorsqu'on l'empêche de se dilater (risque d'éclatement des canalisations, des chauffe-eau sans soupape…).

EXERCICE 12 Coefficients d'un gaz de Van der Waals simplifié ✦✧✧✧✧

On considère un gaz d'équation d'état $P(V-nb) = nRT$ (modèle des sphères dures, $a=0$).

Q-1) Calculer α et χ_T.

Q-2) Comparer à ceux du gaz parfait et interpréter.

Correction

Q-1) $V = nb + nRT/P$: $\alpha = \dfrac{1}{V}\dfrac{nR}{P} = \dfrac{V-nb}{VT}$ et $\chi_T = \dfrac{1}{V}\dfrac{nRT}{P^2} = \dfrac{V-nb}{VP}$.

Q-2) Les deux coefficients sont multipliés par $1-nb/V < 1$: seul le volume « libre » $V-nb$ se dilate ou se comprime, le volume propre des molécules étant incompressible.

VI Compléments : distribution des vitesses de Maxwell

Les vitesses des molécules d'un gaz à l'équilibre ne sont pas toutes égales : elles sont distribuées selon la loi de Maxwell. La proportion de molécules dont la norme de la vitesse est comprise entre v et $v+\mathrm{d}v$ vaut $f(v)\,\mathrm{d}v$ avec

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2\,\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right).$$

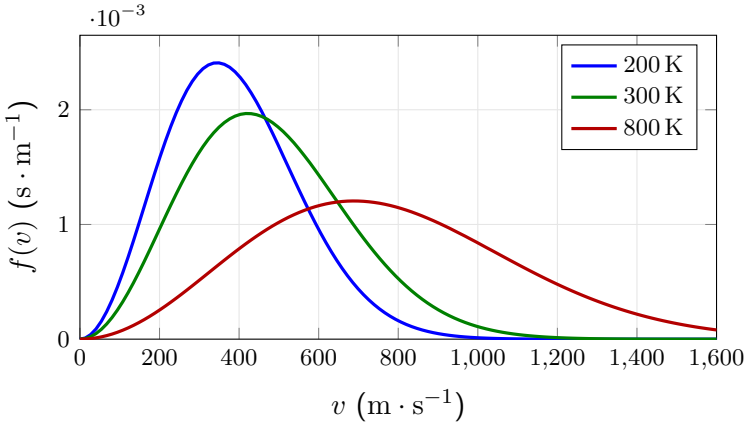


Fig. 3 : Distribution des normes des vitesses du diazote à trois températures.

> **Remarque**
>
> Quand T augmente, la distribution s'étale vers les grandes vitesses (l'aire sous chaque courbe vaut 1). On distingue trois vitesses caractéristiques : la plus probable $v_p = \sqrt{2k_BT/m}$, la moyenne $\langle v\rangle = \sqrt{8k_BT/(\pi m)}$ et la quadratique moyenne $u = \sqrt{3k_BT/m}$, dans l'ordre $v_p < \langle v\rangle < u$. Ce résultat est hors programme mais éclaire l'exercice sur l'atmosphère et la simulation « Gaz parfait : modèle cinétique ».

VII Synthèse

★ À retenir

- Échelles : microscopique ($\sim 10^{-10}\,\mathrm{m}$), mésoscopique ($\sim 1\,\mu\mathrm{m}$, définition des grandeurs locales), macroscopique. Libre parcours moyen $\ell \simeq 1/(n^*\pi d^2)$, $\approx 0{,}1\,\mu\mathrm{m}$ dans l'air.
- Système ouvert / fermé / isolé ; grandeurs extensives (additives) et intensives (locales).
- Gaz parfait : particules ponctuelles sans interaction ; distribution homogène et isotrope.
- Pression cinétique : $P = \frac{1}{3}n^*mu^2$ (démonstration par le modèle des six directions).
- Température cinétique : $\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_BT$; $u = \sqrt{3RT/M}$ ($\approx 500\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ pour l'air).
- Équation d'état : $PV = nRT$, $R = N_Ak_B = 8{,}314\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$, unités SI et T en kelvins.
- Phase condensée indilatable et incompressible : $V =$ cste.
- Tout gaz réel tend vers le gaz parfait quand $P \to 0$; Van der Waals : $\left(P + a/V_m^2\right)(V_m - b) = RT$.
- $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$; $\alpha = P\beta\chi_T$; gaz parfait : $\alpha = \beta = 1/T$, $\chi_T = 1/P$.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 13 Point critique de Van der Waals

★★★☆☆

Q-1) Écrire les deux conditions qui définissent le point critique C de l'isotherme critique dans le diagramme (P, V_m).

Q-2) En déduire V_C, T_C et P_C en fonction de a, b et R, puis le rapport $Z_C = \dfrac{P_CV_C}{RT_C}$.

Q-3) Application numérique pour $\mathrm{CO_2}$; comparer aux valeurs expérimentales $T_C = 304\,\mathrm{K}$, $P_C = 73{,}8\,\mathrm{bar}$, $Z_C = 0{,}27$.

Correction

Q-1) $P = \dfrac{RT}{V_m - b} - \dfrac{a}{V_m^2}$; en C : $\left(\dfrac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\dfrac{RT}{(V_m-b)^2} + \dfrac{2a}{V_m^3} = 0$ et $\left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \dfrac{2RT}{(V_m-b)^3} - \dfrac{6a}{V_m^4} = 0$.

Q-2) En divisant membre à membre : $\dfrac{V_m - b}{2} = \dfrac{V_m}{3}$, soit $V_C = 3b$. Puis $RT_C = \dfrac{2a(V_C - b)^2}{V_C^3} = \dfrac{8a}{27b}$, d'où $T_C = \dfrac{8a}{27Rb}$, et $P_C = \dfrac{RT_C}{2b} - \dfrac{a}{9b^2} = \dfrac{a}{27b^2}$. Enfin $Z_C = \dfrac{a}{27b^2} \cdot 3b \cdot \dfrac{27b}{8a} = \dfrac{3}{8} = 0{,}375$.

Q-3) $T_C = \dfrac{8 \times 0{,}364}{27 \times 8{,}314 \times 4{,}27 \times 10^{-5}} = 304\,\mathrm{K}$ et $P_C = \dfrac{0{,}364}{27 \times (4{,}27 \times 10^{-5})^2} = 7{,}4 \times 10^6\,\mathrm{Pa} = 74\,\mathrm{bar}$: excellent accord (c'est ainsi qu'on ajuste a et b). En revanche $Z_C = 0{,}375$ au lieu de $0{,}27$: le modèle reste qualitatif au voisinage du point critique.

EXERCICE 14 — Gonflage d'un pneu avec une pompe

★★☆☆☆

Une pompe à main de volume $V_0 = 0{,}50\,\mathrm{L}$ aspire de l'air extérieur à $P_0 = 1{,}0\,\mathrm{bar}$ puis le refoule dans un pneu de volume $V = 20\,\mathrm{L}$, initialement à P_0. On suppose la température constante et on néglige les volumes morts.

Q-1) Montrer que la pression dans le pneu après n coups est $P_n = P_0\left(1 + n\dfrac{V_0}{V}\right)$.

Q-2) Combien de coups faut-il pour atteindre $3{,}0\,\mathrm{bar}$?

Q-3) La pompe possède en réalité un volume mort $v = 20\,\mathrm{cm}^3$ en fin de course. Quelle pression maximale peut-elle atteindre ?

Correction

Q-1) Chaque coup introduit $\delta n = P_0 V_0/(RT)$ dans le pneu : $n_k = n_0 + k\,\delta n$ et $P_n = \dfrac{(n_0 + n\,\delta n)RT}{V} = P_0\left(1 + n\dfrac{V_0}{V}\right)$.

Q-2) $n = \dfrac{V}{V_0}\left(\dfrac{P}{P_0} - 1\right) = 40 \times 2 = 80$ coups.

Q-3) La soupape d'entrée du pneu ne s'ouvre que si la pression dans la pompe dépasse celle du pneu. La pression maximale de l'air comprimé de V_0 à v est $P_0 V_0/v = 25\,\mathrm{bar}$: au-delà, plus aucun air n'entre dans le pneu.

EXERCICE 15 — Pression cinétique : calcul avec une distribution quelconque

★★★☆☆

On considère un gaz de densité particulaire n^*, dont la distribution des vitesses est homogène et isotrope. On note $n^*(v_x)\,\mathrm{d}v_x$ la densité de molécules dont la composante v_x est comprise entre v_x et $v_x + \mathrm{d}v_x$.

Q-1) Exprimer le nombre de molécules de cette classe qui frappent une surface S de normale $\vec{u}_x$ pendant $\mathrm{d}t$ (avec $v_x > 0$).

Q-2) En déduire la force exercée par le gaz sur la paroi, puis $P = n^* m \langle v_x^2 \rangle$. Conclure.

Correction

Q-1) Ce sont celles qui se trouvent dans un cylindre oblique de base S et de hauteur $v_x\,\mathrm{d}t$: $\mathrm{d}N = n^*(v_x)\,\mathrm{d}v_x\,S\,v_x\,\mathrm{d}t$.

Q-2) Chacune transfère $2mv_x$ à la paroi. La force vaut $F = \displaystyle\int_0^{+\infty} 2mv_x^2\,n^*(v_x)\,\mathrm{d}v_x\,S$. Par isotropie, la distribution est paire en v_x : $\displaystyle\int_0^{+\infty} v_x^2 n^*(v_x)\mathrm{d}v_x = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 n^*(v_x)\mathrm{d}v_x = \frac{1}{2}n^*\langle v_x^2\rangle$. Donc $P = F/S = n^* m \langle v_x^2\rangle = \frac{1}{3}n^* m u^2$: on retrouve exactement le résultat du modèle simplifié, sans hypothèse sur la forme de la distribution.

EXERCICE 16 Développement du viriel

★★☆☆☆

À $300\,\mathrm{K}$, des mesures sur le diazote donnent, pour $P \leq 50\,\mathrm{bar}$, $\dfrac{PV_m}{RT} = 1 + \dfrac{B}{V_m}$ avec $B = -4{,}5 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Évaluer l'écart relatif au gaz parfait sous $1\,\mathrm{bar}$ puis sous $50\,\mathrm{bar}$.

Q-2) Relier B aux coefficients de Van der Waals ; vérifier la cohérence avec les données de $\mathrm{N_2}$.

Correction

Q-1) Au premier ordre $V_m \approx RT/P$: $\dfrac{B}{V_m} \approx \dfrac{BP}{RT}$ vaut $-1{,}8 \times 10^{-4}$ sous $1\,\mathrm{bar}$ et -9×10^{-3} sous $50\,\mathrm{bar}$: moins de 1 % d'écart.

Q-2) D'après l'exercice sur le $\mathrm{CO_2}$, $B = b - \dfrac{a}{RT} = 3{,}87 \times 10^{-5} - \dfrac{0{,}137}{8{,}314 \times 300} = -1{,}6 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$: même signe et même ordre de grandeur que la mesure ; le modèle de Van der Waals est qualitativement correct mais pas quantitatif.

IX Classiques des concours

EXERCICE 17 Effusion gazeuse et enrichissement isotopique

★★★☆☆

Une enceinte contenant un gaz parfait à (P, T) est percée d'un petit trou d'aire s, de taille petite devant le libre parcours moyen, débouchant sur le vide. On reprend le modèle simplifié des six directions.

Q-1) Exprimer le nombre de molécules $\mathrm{d}N$ qui s'échappent pendant $\mathrm{d}t$ en fonction de n^*, s, u et $\mathrm{d}t$.

Q-2) Le volume V de l'enceinte et sa température étant constants, établir l'équation différentielle vérifiée par $n^*(t)$ et en déduire le temps caractéristique de vidange τ. Application : $V = 1\,\mathrm{L}$, $s = 1\,\mu\mathrm{m^2}$, air à $300\,\mathrm{K}$.

Q-3) Un mélange d'hexafluorures $^{235}\mathrm{UF_6}$ et $^{238}\mathrm{UF_6}$ s'échappe par effusion. Calculer le facteur d'enrichissement en isotope 235 du gaz sortant. Commenter.

Correction

Q-1) Comme pour la pression cinétique : $\mathrm{d}N = \frac{1}{6}\, n^*\, s\, u\, \mathrm{d}t$.

Q-2) $V\,\mathrm{d}n^* = -\frac{1}{6} n^* s u\,\mathrm{d}t$, soit $\dfrac{\mathrm{d}n^*}{\mathrm{d}t} + \dfrac{n^*}{\tau} = 0$ avec $\tau = \dfrac{6V}{su}$. Avec $u = 510\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$: $\tau = \dfrac{6 \times 10^{-3}}{10^{-12} \times 510} \approx 1{,}2 \times 10^7\,\mathrm{s}$, soit environ quatre mois.

Q-3) Le flux sortant est proportionnel à $n^* u \propto n^*/\sqrt{M}$. Le rapport des abondances est multiplié par $\sqrt{\dfrac{M_{238}}{M_{235}}} = \sqrt{\dfrac{352}{349}} = 1{,}0043$. L'enrichissement par étage est minuscule : les usines de diffusion gazeuse comportaient plus d'un millier d'étages en cascade pour passer de 0,7 % à 3–4 % d'uranium 235.

EXERCICE 18 Le gaz parfait est-il une bonne approximation ?

Dans une bouteille de plongée de volume $V = 12\,\mathrm{L}$, l'air est stocké sous $P = 200\,\mathrm{bar}$ à $20\,^\circ\mathrm{C}$. On donne pour l'air $a = 0{,}137\,\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^6\cdot\mathrm{mol}^{-2}$ et $b = 3{,}7\times10^{-5}\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}$.

Q-1) Calculer la quantité d'air contenue dans la bouteille dans le modèle du gaz parfait.

Q-2) Avec ce volume molaire, calculer la pression prévue par le modèle de Van der Waals et commenter.

Q-3) Un plongeur respire en moyenne $20\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ d'air à la pression ambiante. Estimer son autonomie à $20\,\mathrm{m}$ de profondeur (pression $3\,\mathrm{bar}$), en conservant $50\,\mathrm{bar}$ de réserve.

Correction

Q-1) $n = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{2\times10^7\times12\times10^{-3}}{8{,}314\times293} = 98{,}5\,\mathrm{mol}$, donc $V_m = 1{,}22\times10^{-4}\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}$.

Q-2) $P_{\mathrm{VdW}} = \dfrac{8{,}314\times293}{1{,}22\times10^{-4}-3{,}7\times10^{-5}} - \dfrac{0{,}137}{(1{,}22\times10^{-4})^2} = 2{,}87\times10^7 - 0{,}92\times10^7 \approx 1{,}95\times10^7\,\mathrm{Pa}$, soit $195\,\mathrm{bar}$: écart de 2,5 % seulement, car les effets du covolume et des attractions se compensent partiellement. Le gaz parfait reste une approximation raisonnable.

Q-3) Air utilisable : $\Delta n = \dfrac{(200-50)\times10^5\times12\times10^{-3}}{RT} = 73{,}9\,\mathrm{mol}$, qui occupe à $3\,\mathrm{bar}$ et $293\,\mathrm{K}$ le volume $\Delta n\,RT/(3\times10^5) = 600\,\mathrm{L}$. Autonomie : $600/20 = 30\,\mathrm{min}$.

EXERCICE 19 La Lune peut-elle garder une atmosphère ?

On donne $G = 6{,}67\times10^{-11}\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{kg}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-2}$; Terre : $M_T = 6{,}0\times10^{24}\,\mathrm{kg}$, $R_T = 6{,}4\times10^6\,\mathrm{m}$; Lune : $M_L = 7{,}3\times10^{22}\,\mathrm{kg}$, $R_L = 1{,}7\times10^6\,\mathrm{m}$. Le sol lunaire varie de $-170\,^\circ\mathrm{C}$ la nuit à $120\,^\circ\mathrm{C}$ le jour. On admet qu'une planète retient durablement un gaz si $u < v_{\mathrm{lib}}/6$.

Q-1) Établir l'expression de la vitesse de libération $v_{\mathrm{lib}} = \sqrt{2GM/R}$ par un argument énergétique et la calculer pour la Terre et la Lune.

Q-2) Calculer u pour le diazote sur Terre ($T = 290\,\mathrm{K}$) et conclure.

Q-3) Quelle température maximale permettrait à la Lune de retenir du diazote ? Conclure.

Correction

Q-1) Une molécule de masse m s'échappe si son énergie mécanique est positive : $\frac{1}{2}mv^2 - \dfrac{GMm}{R} \geqslant 0$. $v_{\mathrm{lib},T} = 11{,}2\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{s}^{-1}$; $v_{\mathrm{lib},L} = 2{,}4\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{s}^{-1}$.

Q-2) $u = \sqrt{3RT/M} = 508\,\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1} < 11{,}2/6 = 1{,}9\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{s}^{-1}$: la Terre retient son diazote.

Q-3) Il faudrait $u < 400\,\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$, soit $T < \dfrac{Mu^2}{3R} = \dfrac{0{,}028\times400^2}{3\times8{,}314} = 180\,\mathrm{K}$. Le jour lunaire ($393\,\mathrm{K}$) est bien trop chaud : la Lune ne peut pas conserver d'atmosphère.

EXERCICE 20 Température d'un gaz et énergie cinétique

Q-1) Calculer l'énergie cinétique de translation moyenne d'une molécule à $300\,\mathrm{K}$, en joules puis en électronvolts.

Q-2) Calculer l'énergie cinétique totale de translation des molécules contenues dans $1\,\mathrm{m}^3$ d'air sous $1\,\mathrm{bar}$. À quelle hauteur faudrait-il élever cette masse d'air ($\rho = 1{,}2\,\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}$) pour lui donner une énergie potentielle équivalente ?

Q-3) Pourquoi ne peut-on pas récupérer simplement cette énergie ?

Correction

Q-1) $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T = 6{,}2 \times 10^{-21}\,\mathrm{J} = 0{,}039\,\mathrm{eV}$ (à comparer à l'énergie d'une liaison chimique, quelques eV).

Q-2) $E_c = N \cdot \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} PV = 1{,}5 \times 10^5\,\mathrm{J}$. Hauteur équivalente : $h = E_c/(\rho V g) = 1{,}5 \times 10^5/(1{,}2 \times 9{,}8) \approx 13\,\mathrm{km}$!

Q-3) Cette énergie est désordonnée : les vitesses sont réparties aléatoirement dans toutes les directions et leur somme vectorielle est nulle. Le deuxième principe (chapitre T4) montre qu'on ne peut convertir de l'énergie thermique en travail qu'en utilisant deux sources à des températures différentes.