LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

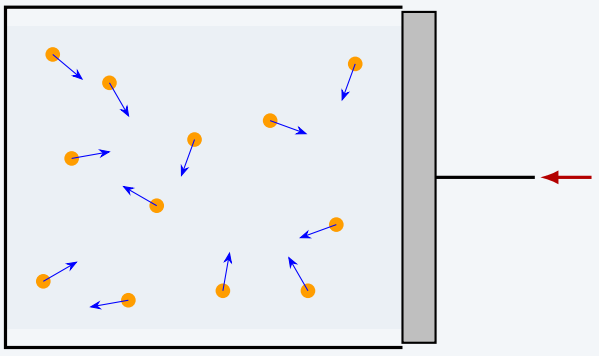
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Un système thermodynamique contient un nombre gigantesque de particules ($N \sim N_A$) : on renonce à l'état microscopique et on le décrit par quelques **variables d'état** macroscopiques (P, V, T, n), définies comme des moyennes à l'échelle **mésoscopique**. Le modèle cinétique du **gaz parfait** relie ces grandeurs à l'agitation moléculaire : la pression naît des chocs sur les parois, la température mesure l'énergie cinétique moyenne, d'où $PV = nRT$. Les écarts au gaz parfait (Amagat, Van der Waals) et la réponse d'un corps aux variations de T et P (coefficients thermoélastiques) complètent la description.

I Échelles de description et système

Définition — Trois échelles R

- **Microscopique** ($d \sim 10^{-10}\,\mathrm{m}$) : positions et vitesses de chaque particule (**micro-état**) ; description inaccessible en pratique.
- **Macroscopique** ($L \sim 1\,\mathrm{m}$) : grandeurs mesurables P, V, T, n, U… (**macro-état**) ; un même macro-état correspond à un nombre gigantesque de micro-états.
- **Mésoscopique** ($\sim 1\,\mu\mathrm{m}$) : petite devant L mais contenant encore $\delta N \sim 10^7$ à 10^{10} particules ; on y définit les **grandeurs locales** $\rho(M)$, $P(M)$, $T(M)$ comme des moyennes sur $\mathrm{d}\tau$.

Libre parcours moyen R

Distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs. Pour des molécules de diamètre d et de densité particulaire $n^* = N/V$:

$$\ell \simeq \frac{1}{n^* \pi d^2} \qquad \text{soit} \qquad \ell \sim a\left(\frac{a}{d}\right)^2 \text{ avec } a = (n^*)^{-1/3}$$

(a : distance moyenne entre molécules). Liquide ou solide : $a \sim d$ et $\ell \sim d$; gaz usuel : $a \approx 10\,d$ et $\ell \gtrsim 100\,d$: le gaz est **dilué**.

Définition — Système thermodynamique R

Contenu d'une surface fermée Σ (réelle ou fictive, éventuellement mobile) ; le reste est le milieu extérieur. Il est **ouvert** (échange matière et énergie), **fermé** (pas d'échange de matière) ou **isolé** (aucun échange).

II Modèle cinétique du gaz parfait

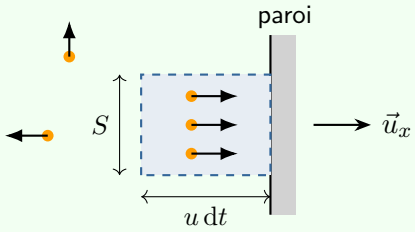
Définition — Gaz parfait (modèle microscopique) R

Particules **ponctuelles**, **sans interaction à distance**, ne subissant que des chocs élastiques. À l'équilibre, la distribution des vitesses est **homogène** et **isotrope** : $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ et $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$. Vitesse quadratique moyenne : $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Pression cinétique R D

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

Modèle des six directions : toutes les molécules ont la vitesse u, $1/6$ d'entre elles selon chacun des sens $\pm\vec{u}_x, \pm\vec{u}_y, \pm\vec{u}_z$. Pendant $\mathrm{d}t$, $\mathrm{d}N = \frac{1}{6} n^* S u \,\mathrm{d}t$ molécules frappent S ; chacune cède $2mu\,\vec{u}_x$ à la paroi, d'où $F = 2mu\,\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = \frac{1}{3} n^* m u^2 S$.



Température cinétique et équation d'état R

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \qquad u = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad PV = N k_B T = nRT$$

$k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$, $R = N_A k_B = 8{,}314\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$; P en Pa, V en $\mathrm{m^3}$, T en K. Autres écritures : $P = n^* k_B T$, $PV_m = RT$, $P = \rho RT/M$.

Énergie interne du gaz parfait et équipartition R

Pas d'interaction : U se réduit à l'énergie cinétique microscopique et ne dépend que de T. **Équipartition** : chaque degré de liberté quadratique ($E = a\xi^2 + \dots$) apporte $\langle a\xi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$ par molécule, soit $\frac{1}{2}R$ à $C_{V,m}$.

- monoatomique (3 translations) : $U = \frac{3}{2} nRT$, $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$;
- diatomique aux températures usuelles (3 translations + 2 rotations) : $U = \frac{5}{2} nRT$, $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$ ($\frac{7}{2} R$ si les 2 termes de vibration sont excités) ;
- solide (3 termes cinétiques + 3 potentiels par atome) : $C_{V,m} = 3R$ (loi de Dulong et Petit).

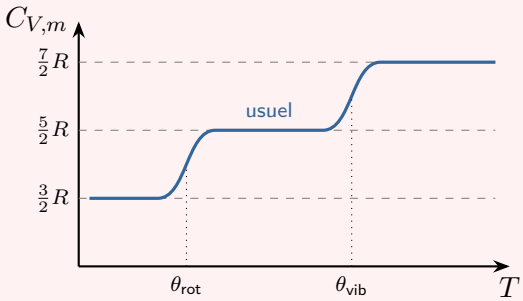
III Facteur de Boltzmann (compléments)

Facteur de Boltzmann R

À l'équilibre à T, la probabilité qu'une particule occupe un état (non dégénéré) d'énergie E_i est

$$p(E_i) = \frac{1}{Z}\,\mathrm{e}^{-E_i/k_BT} \qquad Z = \sum_i \mathrm{e}^{-E_i/k_BT}$$

d'où $\dfrac{\langle N_i\rangle}{\langle N_j\rangle} = \mathrm{e}^{(E_j-E_i)/k_BT}$. Si $k_BT \ll \Delta E$, tout est dans le niveau bas ; si $k_BT \gg \Delta E$, les niveaux sont équipeuplés. Énergie d'agitation : $k_BT \approx 25\,\mathrm{meV}$ à $300\,\mathrm{K}$.



Gaz diatomique : un mode ne contribue que si $T \gg \theta = \Delta E/k_B$.

Remarque

Système à deux niveaux $\pm\varepsilon$ (N particules) : $\langle N_{1,2}\rangle = N\dfrac{\mathrm{e}^{\pm\varepsilon/k_BT}}{2\mathrm{ch}(\varepsilon/k_BT)}$, $U = -N\varepsilon\mathrm{th}\left(\dfrac{\varepsilon}{k_BT}\right)$ et $C_V = Nk_B\left(\dfrac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2\left[1-\mathrm{th}^2\left(\dfrac{\varepsilon}{k_BT}\right)\right]$, maximale pour $k_BT \sim \varepsilon$. Fluctuations : $\Delta E_{\text{sys}}/\langle E_{\text{sys}}\rangle \propto 1/\sqrt{N}$, négligeables à l'échelle macroscopique.

IV Description macroscopique d'un système à l'équilibre

Définition — Variables d'état, extensivité, intensivité R

- **Extensive** : proportionnelle à la quantité de matière, additive (V, m, n, U, H, S).
- **Intensive** : définie localement, indépendante de la taille, non additive (P, T, ρ). Le rapport de deux extensives est intensif : $v = V/m$, $V_m = V/n$.
- **Phase** : partie du système où les variables intensives varient continûment ; uniformes ⇒ phase uniforme.

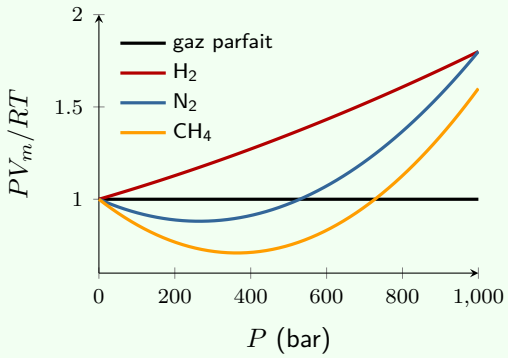
Définition — Équilibre thermodynamique, équation d'état R

Variables d'état stationnaires et aucun transfert macroscopique. Il englobe l'**équilibre mécanique** (P uniforme sans pesanteur, $P = P_{\text{ext}}$ si paroi mobile) et l'**équilibre thermique** (T uniforme, $T = T_{\text{ext}}$ si parois diathermes ; parois calorifugées = adiabatiques). Une **équation d'état** $f(P,V,T,n) = 0$ relie les variables d'état à l'équilibre : elle réduit de 1 le nombre de variables indépendantes.

Modèle	Équation d'état	Validité, remarques
Gaz parfait	$PV = nRT$	tout gaz réel quand $P \to 0$; $V_m = 24{,}8\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$, $1\,\mathrm{bar}$
Phase condensée	$V = \text{cste}$	indilatable et incompressible : $\alpha = \chi_T = 0$
Van der Waals	$\left(P + \dfrac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	b : covolume ; n^2a/V^2 : pression moléculaire (attraction)
Mélange idéal de GP	$P = \sum_i P_i,\ P_i = x_iP$	loi de Dalton ; air : $M \approx 29\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

Écart au gaz parfait R

En **coordonnées d'Amagat** (PV_m en fonction de P à T fixée), les isothermes du GP sont horizontales ($PV_m = RT$). Celles des gaz réels s'en écartent aux fortes pressions mais tendent toutes vers RT quand $P \to 0$. Van der Waals corrige le GP : volume propre des molécules ($b \sim N_A\times$ volume moléculaire, quelques $10^{-5}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$) et attractions ($a$).



V Coefficients thermoélastiques

★ À retenir

Coefficient	Définition	Unité	Gaz parfait
Dilatation isobare	$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$\mathrm{K^{-1}}$	$\frac{1}{T}$
Variation de pression isochore	$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$\mathrm{K^{-1}}$	$\frac{1}{T}$
Compressibilité isotherme	$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$	$\mathrm{Pa^{-1}}$	$\frac{1}{P}$

$$\alpha = P\,\beta\,\chi_T$$

Se déduit de $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$ et $\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = 1\Big/\left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C$.

Ordres de grandeur

$N_A = 6{,}02\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$; air usuel : $n^* \approx 2{,}5\times10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}$, $a \approx 3\,\mathrm{nm}$, $\ell \approx 0{,}1\,\mu\mathrm{m}$, $\rho \approx 1{,}2\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$; $u(\mathrm{N_2}, 300\,\mathrm{K}) \approx 520\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$, $u(\mathrm{H_2}) \approx 1{,}9\,\mathrm{km\cdot s^{-1}}$; $V_m = 22{,}4\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ ($0\,^\circ\mathrm{C}$, $1{,}013\,\mathrm{bar}$) ; eau liquide : $V_m = 18\,\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$ ($\approx$ 1000 fois moins qu'un gaz), $\alpha \approx 2\times10^{-4}\,\mathrm{K^{-1}}$, $\chi_T \approx 5\times10^{-10}\,\mathrm{Pa^{-1}}$; gaz sous $1\,\mathrm{bar}$: $\chi_T = 10^{-5}\,\mathrm{Pa^{-1}}$.

VI Méthodes et pièges

☞ Méthode — Exploiter une équation d'état M

- Convertir en SI : V en $\mathrm{m^3}$ ($1\,\mathrm{L} = 10^{-3}\,\mathrm{m^3}$), P en Pa ($1\,\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$), T en K ($T = \theta + 273{,}15$).
- Système fermé (n fixé) : $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$; s'il y a fuite ou remplissage, calculer $n = \frac{PV}{RT}$ avant et après.
- Coefficients thermoélastiques : exprimer $V(T,P)$ (ou $P(T,V)$) puis dériver en gardant fixée la

variable indiquée en indice.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ mais $u \neq 0$; et $u \neq \langle v \rangle$ en général.
- $PV = nRT$ ne s'applique qu'aux gaz (dilués), jamais à un liquide ou un solide ; T toujours en kelvins.
- $\frac{3}{2}k_BT$ est l'énergie cinétique de *translation* pour toute molécule ; c'est l'énergie totale qui vaut $\frac{5}{2}k_BT$ pour une diatomique.
- Facteur de Boltzmann : le signe moins dans e^{-E/k_BT} est essentiel (niveaux bas plus peuplés).
- Ne pas confondre volume V (extensif), volume molaire V_m et volume massique v (intensifs).

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais situer les trois échelles et estimer un libre parcours moyen.
- ☐ Je sais établir $P = \frac{1}{3}n^*mu^2$ par le modèle des six directions.
- ☐ Je sais relier T, u et l'énergie cinétique moyenne ; calculer une vitesse quadratique moyenne.
- ☐ Je sais utiliser l'équipartition pour obtenir U et $C_{V,m}$ d'un gaz ou d'un solide.
- ☐ Je sais distinguer grandeurs extensives et intensives, système ouvert, fermé, isolé.
- ☐ Je sais lire des isothermes d'Amagat et interpréter les termes de Van der Waals.
- ☐ Je sais calculer α, β, χ_T à partir d'une équation d'état.