

2 - Définitions générales sur les systèmes thermodynamiques

Nombre d'entités moléculaires dans une carafe d'un litre d'eau :

$$m = \frac{1 \cdot 10^3}{18} = 55,56 \text{ mol}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$N = 3,34 \cdot 10^{25} \sim N_A \gggg 1$$

$$V = 1L \Rightarrow 1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$$

$$M_{H_2O} = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



→ On adopte une démarche statistique sur le système dans sa globalité et non sur chaque entité microscopique.

Pierre Simon Marquis de Laplace

Le déterminisme classique face au problème à N-corps :

Une intelligence qui pour un instant donné connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée, et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et du plus léger atome :



Rien ne serait incertain pour elle et l'avenir comme le passé serait présent à ses yeux

Définition :

On peut décrire des systèmes homogènes par des grandeurs macroscopiques qui caractérisent l'état du système homogène à l'équilibre thermodynamique

Ex : T,P,N,V ce sont les **variables d'état**.

Elles sont mesurables par des capteurs.

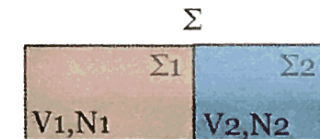
On en distingue deux catégories.

α - Variables d'état extensives

Elles quantifient ce qu'il y a à l'intérieur des frontières du système :

Elles dépendent donc de sa taille (V, N)

Soit $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$



$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

β - Variables d'état intensives

Elles sont définies en tout point du système et ne dépendent donc pas de la frontière du système

ex : $T(x,y,z)$ -> champ de température

$P(x,y,z)$ -> champ de Pression

Rq : un rapport de variable extensive donne une variable intensive

ex: $\frac{V}{n} = \bar{v}$ $\frac{V}{n} = V_{mol}$ etc... $\frac{ext}{ext} = int.$

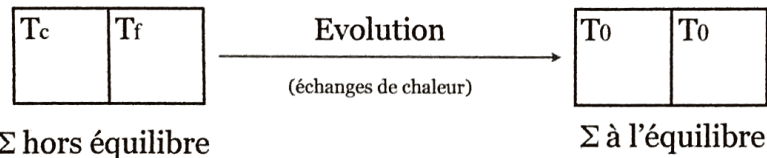
$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$ $P = -T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$

Définition : Equilibre thermodynamique

On dit qu'un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque ses variables intensives sont homogènes au sein du système.

Ex : $T(x,y,z) = T_0$ et $P(x,y,z) = P_0$

Exemple : mise en contact de deux solides de températures différentes



γ - Fonction d'état

Nous allons appliquer les principes de la physique lors de transformations (Tf°) d'un système d'un état de départ vers un état d'arrivée ex : conservation de l'énergie

En thermodynamique, ces principes vont s'exprimer au moyen de fonctions d'état.

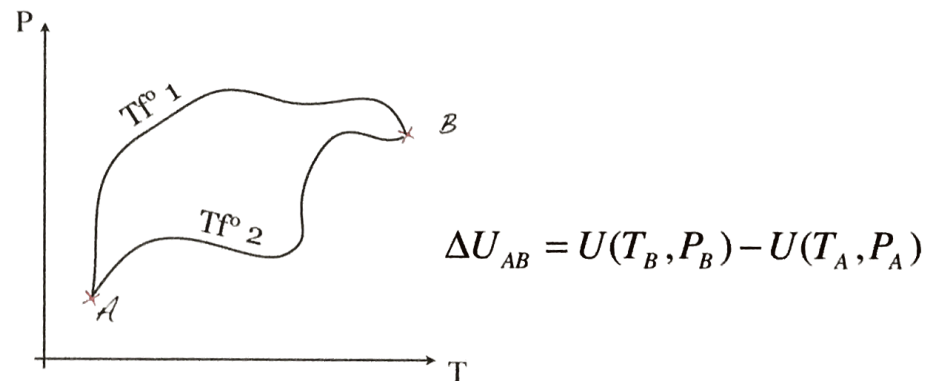
Définition : Fonction d'état

1- Elle quantifie une grandeur propre au système (ex : énergie) dans un état d'équilibre thermodynamique

2- C'est une fonction des variables d'état : (d'où le nom !)

Sa variation lors d'une transformation ne dépend que des états de départ et d'arrivée

Ex : fonction d'état énergie interne $U(T,P)$



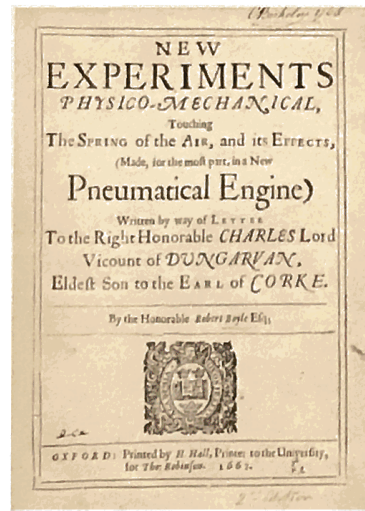
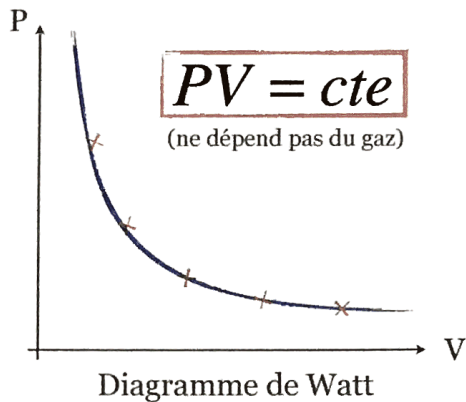
La variation d'énergie interne ne dépend pas du chemin suivi de A vers B

II LE MODÈLE DU GAZ PARFAIT (GP)

La modélisation du gaz s'est faite de façon empirique, c'est à dire par l'expérience.

On en a tiré une loi simple : $PV = nRT$ avant d'en observer les limites

1 - La loi de Boyle - Mariotte (1662 et 1676)



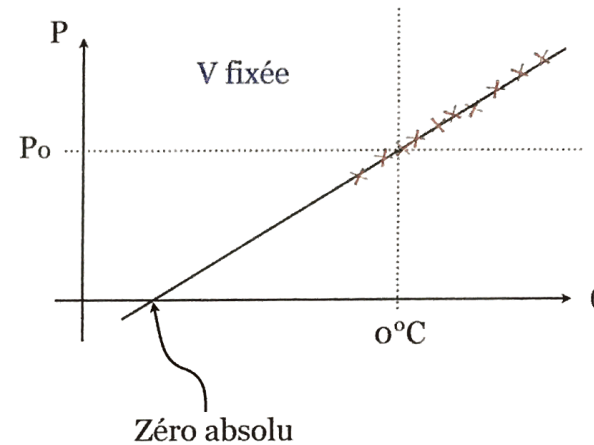
On réalisera plus tard que cela n'est exact qu'à température fixée et pour des pressions raisonnables.

$$PV = f(T, n)$$

et n fixée.

2 - Loi de Charles (1767)

$$P = P_0 \left(1 + \frac{\theta}{\kappa}\right)$$



On mesure qu'aux basses pressions

$$\kappa = 273,16$$

indépendamment de la pression

$$P = P_0 \frac{T}{\kappa}$$

dépend de V

$$\frac{P}{T} = g(V, n)$$

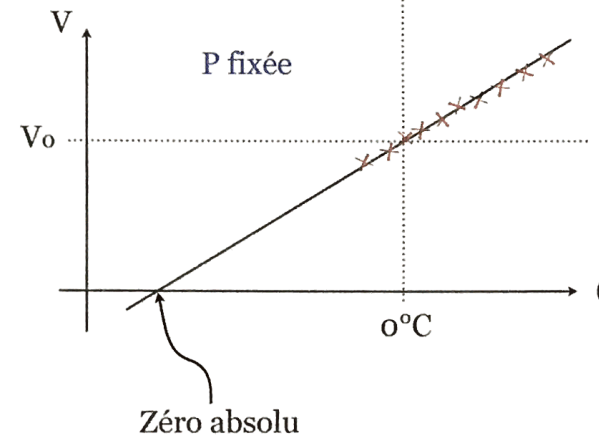
et n fixée

Température absolue : $T = \theta + 273,16$

3 - Loi de Gay Lussac (1809)

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{\kappa}\right)$$

Rq : Charles 1767



On mesure qu'aux basses pressions

$$\kappa = 273,16$$

indépendamment de la pression

$$V = \frac{V_0}{\kappa} T$$

dépend de P

$$\frac{V}{T} = h(P, n)$$

et n fixée

Température absolue : $T = \theta + 273,16$

Que conclure de ces trois expériences :

$$\frac{PV}{T} = \frac{f(T)}{T} = g(V) \cdot V = h(P) \cdot P = F(\cancel{T}, \cancel{P}, \cancel{N})$$

\uparrow \uparrow \uparrow
 dépend de de de
 T et N V et N P et N

Avogadro lui donne sa forme définitive :

Le volume étant une quantité extensive, alors que la pression et la température sont extensives, on a :

$$\frac{PV}{T} \propto N \propto m$$

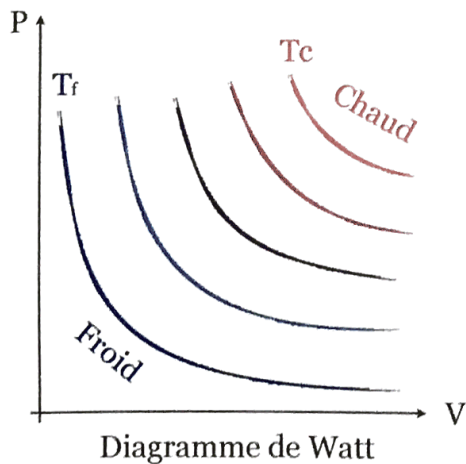
$$\frac{PV}{T} = R \cdot m$$

4 - Equation d'état du Gaz Parfait (GP)



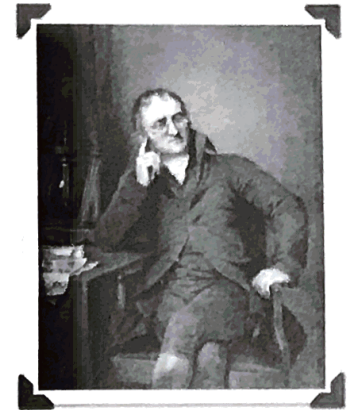
Constante des Gaz Parfaits
 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$PV = nRT$$



5 - Loi de Dalton :

Dans un mélange de gaz, on note P_i , la pression partielle causée par le gaz i .



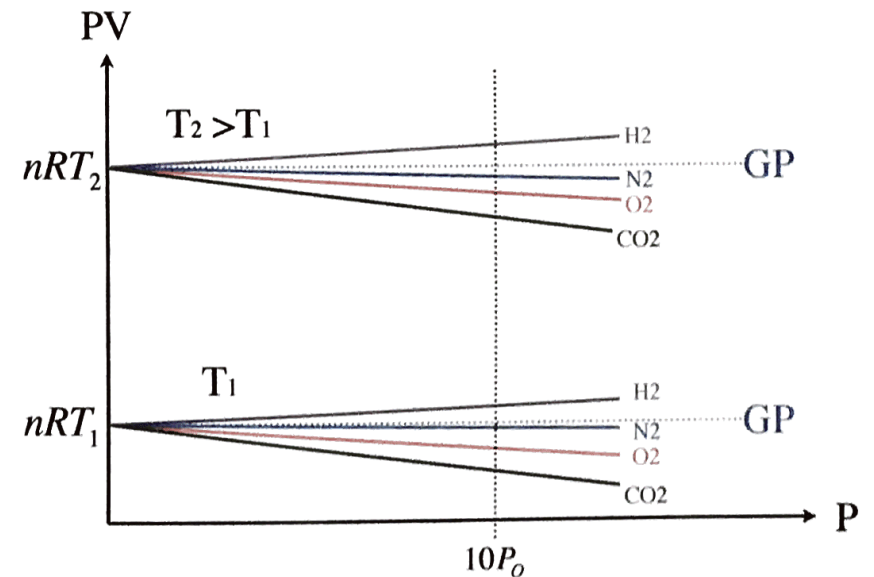
C'est la pression que l'on mesurerait si ces molécules remplissaient seules le même volume.

On a donc : $P_i V = n_i R T$ $\forall i$

Soit la loi de Dalton pour les gaz :

$$P_{tot} = \sum_i P_i = \frac{(\sum_i m_i) R T}{V}$$

Les limites du Gaz Parfait : diagramme d'Amagat



III THÉORIE CINÉTIQUE DU GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

1 - Description du système

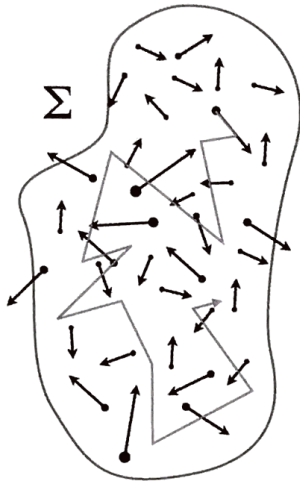
On considère un système Σ isolé, de volume V , de pression P et de température T . Le système est composé de N particules sans interaction.

N est très grand : $N \sim N_A$

Les particules ont un mouvement erratique sous l'effet des chocs et on fait l'hypothèse qu'à chaque instant le système est homogène.

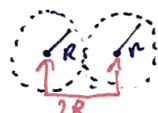
$$n^* \equiv \frac{N}{V}$$

sa densité de particules
(en m^{-3})



Libre parcours moyen des particules

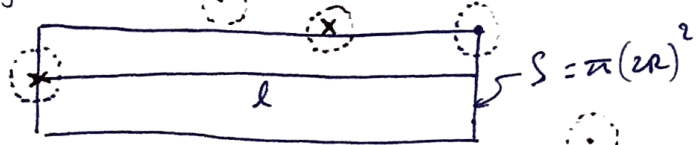
Modèle des sphères dures : \rightarrow molécule



Sphères impénétrables

$$d_{choc} = 2R$$

Quelle distance est parcourue entre 2 chocs successifs :



En moyenne :
1 particule dans $V_p = S \times l$
 \Rightarrow 1 choc!

$$l = \frac{1}{4\pi R^2 n^*}$$

phase dense : $n^* \sim 10^{25} m^{-3}$

gaz : $n^* = \frac{N_A}{V_m} \sim \frac{6.10^{23}}{0.02} \sim 10^{25} m^{-3}$

$R \sim 10^{-10} m$
solide

$R_p \rightarrow 0 \Rightarrow l \rightarrow \infty$

Les différentes échelles d'un système thermodynamique

feuille Annexe

$10^{-9} m$

\otimes microscopique : $L_p \sim 10^{-10} m$ (pp molécules) $L \sim 10^{-10} m$ phase dense

modèle : $n^* d_{pp}^3 = 1$ $d_{pp} \sim \sqrt[3]{\frac{V}{N}} = \frac{1}{\sqrt[3]{n^*}}$

phase dense : $d_{pp} \sim 10^{-10} m$ gaz : $d_{pp} \sim 10^{-9} m$

\otimes échelle macroscopique :

$L_{macro} \sim 1m$ $P(n, y, z, t)$ $\vec{v}(n, y, z, t)$

Les grandeurs sont des font^o continues de la posit^o et du temps (champ P, \vec{v})

\otimes Échelle mésoscopique : intermédiaire.

Particule fluide $L_p \ll L \ll L_{macro}$

\Rightarrow gde devant la taille des molécules \Rightarrow Statistique f.rob. toujours continue.

\Rightarrow petite devant la taille de variat^o des grandeurs Q_Δ :

$P \approx e^{\Delta t}$ $\vec{v} \approx$ uniform

$T \approx e^{\Delta t}$

On dit qu'il y a équilibre thermodynamique local.

ODG des libres parcours moyens :

\otimes $l_{phase\ dense} \sim 10^{-10} m \sim d_{pp}$ \otimes $l_{gaz} \sim 10^{-6} m \sim \mu m \gg d_{pp}$

\triangle différent de d_{pp} car dépend aussi de R .

2 - Distribution des vitesses



$\Sigma = \{\text{Gaz dans le bocal}\}$

On suppose que les N particules ont la même masse m

Que dire de la vitesse du centre de masse du système? $(\sum m_i \vec{v}_i) \vec{O_G}$

$$\vec{P}_\Sigma = \sum_i m_i \vec{v}_i = \sum_i m_i \frac{d(\vec{O_G A}_i)}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_i m_i \vec{O_G A}_i = \frac{d}{dt} (\vec{O_G} \times N m)$$

$$\vec{P}_\Sigma = N m \vec{v}_G \quad \text{soit} \quad \vec{v}_G = \frac{\sum_i m_i \vec{v}_i}{\sum_i m_i}$$

centre de masse

$$\vec{v}_G = \langle \vec{v}_i \rangle \quad \text{si } m_i = m \quad \forall i$$

$m_i = m \quad \forall i$
↳ de la définition.

Le bocal ne se met pas spontanément en mouvement !

(Quoi que ... cf mouvement brownien si N n'est pas suffisamment grand)

=> Il n'y a pas de force sur le bocal, soit $P_\Sigma = 0$, dans le référentiel de la table.

La vitesse moyenne des particules est nulle $\langle \vec{v}_i \rangle = \vec{0}$

Dans quelle direction vont les particules préférentiellement ?

On suppose que chaque particule a la même probabilité de partir dans quelque direction que ce soit :

Isotropie de la distribution des vitesses.
pas de direction privilégiée.

Vitesse quadratique moyenne

$$\text{Req: } \langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

On appelle vitesse quadratique moyenne la moyenne des normes au carré

$$v^* = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i (v_x^i)^2$$

Le carré de la moyenne quadratique de la vitesse dans la direction (Ox) s'écrit :

$$v^{*2} = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_i (v_x^i)^2 + (v_y^i)^2 + (v_z^i)^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

du par isotropie $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \dots$

$$\text{soit } v^{*2} = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

$$\text{soit } \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{v^{*2}}{3}$$

3 - Calcul de la pression cinétique

α - Définition de la pression

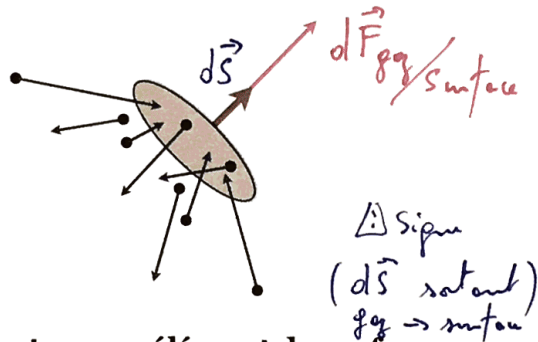
Soit un solide de masse m , de surface S qui repose sur le sol. La pression qu'il exerce sur le sol vaut :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} \quad \text{Nm}^{-2} \text{ ou } P \text{ (Pascal)}$$

Dans un fluide la notion de pression est plus compliquée : on considère dS une surface élémentaire quelque part dans le fluide et dF la force exercée par les molécules qui frappent la surface sur l'une de ses faces :

(dS peut aussi être un élément de la paroi du bocal)

$$\frac{d\vec{F}_{\text{gaz}}}{\text{surface}} \equiv P d\vec{S}$$



β - Bilan de quantité de mouvement sur un élément de surface

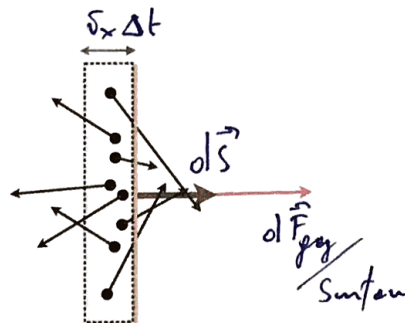
D'après le PFD :
$$\frac{d\vec{P}}{\text{surface}} = \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t} = \frac{\vec{P}_{\text{entrant}} - \vec{P}_{\text{sortant}}}{\Delta t} \quad \left(\frac{d\vec{P}}{dt} = \sum \vec{F}_{\text{ext}} \right)$$

Pour faire le bilan de la quantité de mouvement reçue par dS pendant Δt , nous allons comptabiliser positivement la quantité de mouvement apportée par chaque particule qui frappe dS , puis négativement celle emportée par chacune (après son choc sur dS).

Quelle particule y contribue ? \longrightarrow Il faut délimiter un volume de contrôle contenant les particules qui frappent dS durant Δt .

Volume de contrôle unidirectionnel :

Vaut imposer $\text{pb. } \Delta t$, les particules dans un cylindre de surface dS et de hauteur $\boxed{\Delta x \Delta t}$

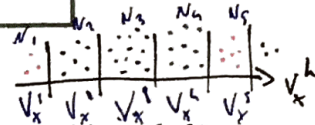


Or toutes les particules n'ont pas la même vitesse dans la direction (Ox). On introduit donc les sous systèmes Σ_k contenant toutes les particules dont les vitesses selon (Ox) sont identiques à dV_x près et à la direction près (avant ou après le choc) :

$$\forall i \in \Sigma_k \quad 0 \leq v_x^h \leq |v_x^i| < v_x^h + dv_x^{h+1} \quad \left(\text{distribution discrète des vitesses} \right)$$

$$\Rightarrow \Sigma_k = \{ \text{particules de même vitesse selon Ox} \}$$

Rq : On note N_k le nombre total de particule de Σ_k



Pour chaque population Σ_k on peut définir un volume de contrôle dV_k au voisinage de dS tel que :

$$dV_k = dS \times v_x^h \cdot \Delta t$$

\uparrow vitesse bien définie pour Σ_k

Enfin dans ce volume on établit la densité de particule de l'ensemble k : $m^h = \frac{N^h}{V^h} = \frac{N^h}{V}$

Nombre total de particule de Σ_k :

$$dN_k = m^h \cdot dV_k = \frac{N^h}{V} dS v_x^h \Delta t$$

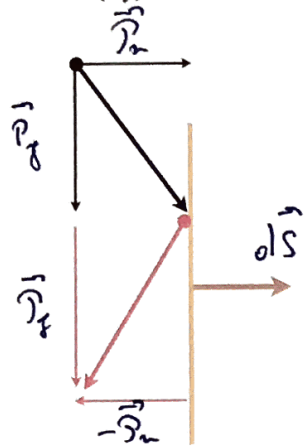
Deux remarques :

* $\sum_k N^k = N$ Les sous-système Σ^k st. complémentaires

* $\forall h V^h = V$ Les particules de Σ^k occupent \forall le volume (homogénéité.)

Durant un choc, seule la quantité de mouvement selon (Ox) est échangée, il n'y a aucun effet selon (Oy) :

Avant choc



Après choc

Soit pour une particule :

$$\Delta \vec{P} = (\vec{p}_m + \vec{p}_y) - (-\vec{p}_m + \vec{p}_y)$$

$$\Delta \vec{P} = 2 \vec{p}_m$$

$$\Delta \vec{P} = 2 m \vec{v}_x^k \quad \text{dirigée selon } (Ox)$$

donnée par la particule à la surface.

Pour le sous-système Σ_k il faut ensuite multiplier cette quantité de mouvement individuelle, par le nombre de particules frappant la surface, c-à-d :

uniquement celles qui vont de la gauche vers la droite !

la moitié des particules du volume de contrôle

$$\Delta P^k = 2 m \vec{v}_x^k \times \frac{dN^k}{2} = \frac{2 m \vec{v}_x^k}{2} \frac{N^k}{V} dS \vec{v}_x^k \cdot \Delta t = \frac{m N^k (\vec{v}_x^k)^2}{V} dS \Delta t$$

L'autre moitié des particules part vers la gauche et ne frappera pas la surface pendant la durée Δt et ne participe donc pas au bilan de quantité de mouvement.

Soit la contribution du sous-système Σ_k au bilan de quantité de mouvement :

$$\Delta \vec{P}^k = \frac{m N^k (\vec{v}_x^k)^2}{V} \cdot dS \cdot \Delta t$$

Bilan total de quantité de mouvement :

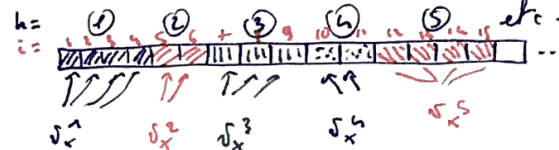
On trouve enfin ΔP totale en ajoutant les contributions de tous les sous-systèmes :

$$\Delta \vec{P} = \frac{m N}{V} \left(\sum N^h (v_x^h)^2 \right) dS \Delta t$$



$$\begin{aligned} \sum_h N^h (v_x^h)^2 &= \sum_h N^h (v_x^h)^2 \\ &= N^1 (v_x^1)^2 + N^2 (v_x^2)^2 + \dots \\ &= (N^1 (v_x^1)^2 + N^2 (v_x^2)^2 + \dots) + (N^3 (v_x^3)^2 + \dots) + \dots \\ &= \sum_i (v_x^i)^2 \end{aligned}$$

La vitesse selon x est la même pour les N_k particules de Σ_k



$$\begin{aligned} \sum_h N^h (v_x^h)^2 &= 1 \cdot (v_x^1)^2 + 2 \cdot (v_x^2)^2 + 3 \cdot (v_x^3)^2 + 2 \cdot (v_x^4)^2 + 4 \cdot (v_x^5)^2 + \dots \\ &= (v_x^1)^2 + (v_x^1)^2 + (v_x^1)^2 + (v_x^2)^2 + (v_x^2)^2 + (v_x^2)^2 + (v_x^2)^2 + (v_x^2)^2 + \dots \\ &= \sum_i (v_x^i)^2 \\ &= \sum_h N^h (v_x^h)^2 = \sum_i (v_x^i)^2 \end{aligned}$$

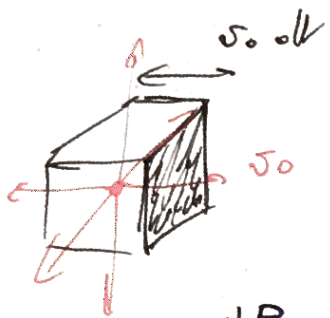
Donc $\Delta \vec{P} = dF \Delta t = \frac{m N}{V} \left(\frac{1}{N} \sum_i (v_x^i)^2 \right) \cdot dS \cdot \Delta t$
 $\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum v_x^2}{3}$ par isotropie.

$$d\vec{F} = \frac{m^* m \sum v_x^2}{3} dS = \vec{P} dS$$

↑
Pression

On en déduit l'expression de la pression cinétique dans un Gaz Parfait (GP) :

$$P = \frac{m^* m \sum v_x^2}{3}$$



- * $\frac{1}{6}$ part of gas in box
- * $2m v_0 = dP$
- * $dN = v_0 dt \times dS \times n^*$

$$P = \frac{dP}{dt \cdot dS} = 2m v_0 \times \frac{v_0 dt dS n^*}{6} \cdot \frac{1}{dt dS}$$

$$P = \frac{m n^* v_0^2}{3}$$

Derivation
O.D.G

4 - Interprétation microscopique de la température

On ré-écrit la formule de la pression cinétique en faisant intervenir non plus la densité de particule mais le nombre de mole :

$$P = \frac{N m \overline{v^2}}{3 V}$$

$$PV = \frac{n N_A m \overline{v^2}}{3}$$

$$\text{ou } PV = nRT$$

$$RT = \frac{N_A m \overline{v^2}}{3}$$

L'interprétation microscopique de la température consiste à exprimer le produit PV (homogène à une énergie) en fonction de l'énergie cinétique microscopique moyenne des particules

On introduit pour cela la constante de Boltzmann k_B , telle que : $k_B N_A \equiv R$

$$N k_B T = \frac{N m \overline{v^2}}{3}$$

$$k_B T = \frac{1}{3} m \overline{v^2}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

La notⁿ de Température est différente de celle de chaleur : La température correspond à l'NS cinétique microscopique \Rightarrow Not d'agitⁿ moléculaire

Rq 1 : Cette définition restera valide pour tout système thermodynamique

Rq 2 : ATTENTION la température n'est pas une énergie, contrairement à la chaleur.

On en déduit l'expression de la vitesse d'agitation thermique d'un GP monoatomique :

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$M_{\text{Ne}} = 20,18 \text{ g/mol}$$

$$m = \frac{M_{\text{Ne}}}{N_A} = 3,35 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\hookrightarrow \overline{v}_{\text{Ne}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,35 \cdot 10^{-26}}} = 606,7 \text{ m s}^{-1}$$

$$\overline{v}_{\text{Ne}} = 606,7 \text{ m s}^{-1}$$

5 - Energie interne

C'est l'énergie des particules dans le référentiel barycentrique

$$U \equiv E_c^* + E_{p-int}$$

-> Dans le cas du Gaz Parfait $E_{p-int} = 0$
(Pas d'interaction par hypothèse)

$$U_{\text{GP}} = E_c^*$$

-> Dans le cas du Gaz Parfait monoatomique, toutes les particules sont identiques :

$$U_{\text{GP}} = E_c^* = N \times \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} n N_A k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

$$\frac{N}{N} \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$$

$$U_{\text{GP}} = \frac{3}{2} n R T \quad \text{5 ans}$$

Prop: elle ne dépend que de la Temp pour un GP

$$U_{\text{GP}}^{\text{mol}} = \frac{U_{\text{GP}}}{n} = \frac{3}{2} R T \quad (\text{J/mol}) \quad u_{\text{GP}} = \frac{U_{\text{GP}}}{m} = \frac{3 R T}{2 M} \quad (\text{J/kg})$$

6 - Capacité thermique

* Définition générale :

Combien de Joule doit on apporter à l'énergie interne pour augmenter la température de 1 Kelvin

↓ dérivée partielle de U/T

$$C_v \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \quad (5 \text{ K}^{-1})$$

↑ d'abord U sur d'abord T =

C'est la capacité d'un corps à emmagasiner de l'énergie thermique à volume constant.

$$C_v^{\text{mol}} = \left. \frac{\partial u^{\text{mol}}}{\partial T} \right|_v \quad (5 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad C_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad (5 \text{ K}^{-1} \text{ kg}^{-1})$$

* Capacité thermique du GP Monoatomique : elle ne dépend pas de la température

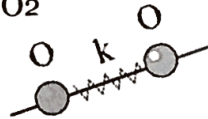
$$C_v = \frac{3}{2} n R.$$

$$\frac{\partial(\frac{3}{2} nRT)}{\partial T} = \frac{3}{2} n R.$$

* Capacité thermique du GP diatomique :

(On néglige toujours les interactions entre les molécules)

Ex : Cas de O₂



L'énergie interne U est la somme de :

E_c* : - énergie cinétique de translation des 2 atomes dans le Ref. barycentrique.
 - rotation autour du centre de masse (degrés de liberté interne)
 - vibration autour du centre de masse

E_p : énergie potentielle d'interaction entre les 2 atomes. (Vibration)
 (degrés de liberté interne)

(RQ : Ce sont des effets quantiques ---> Physique statistique quantique...)

Théorème d'équipartition de l'énergie (HP) :

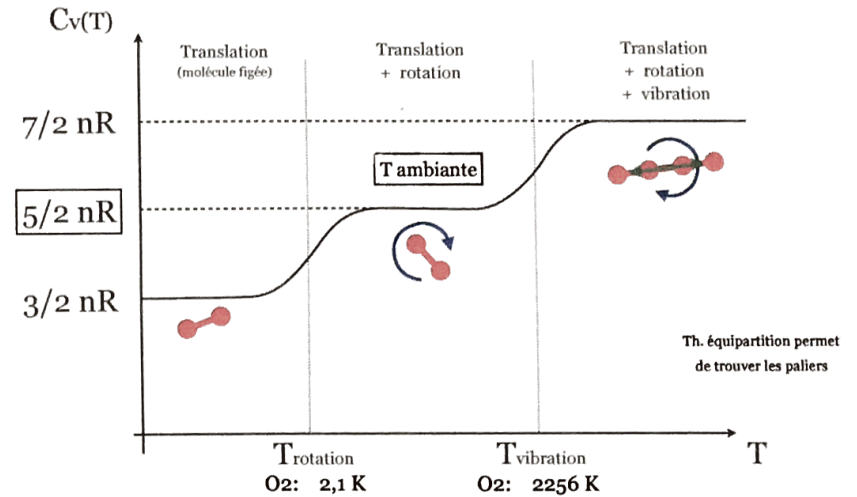
$$U = 1/2 \cdot k_B T \times \text{nombre de degré de liberté quadratique des entités moléculaires}$$

GPM : 3 directions de translation en $1/2 \cdot m \cdot v^2$ pour N particules $\frac{N}{n N_A} \times 3 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} n R T$

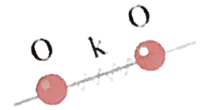
$$U_{GPM} = \frac{3}{2} n R T \quad C_v = \frac{3}{2} n R$$

GPD: 3 → 5 → 7

Evolution de la capacité thermique avec la température pour un GP diatomique



Ce comportement est le même pour tous les GP diatomiques, seules Trot et Tvib changent en fonction des entités.



Quelques exemples :

Entité moléculaire	T _{rotation}	T _{vibration}
H ₂	85,3 K	6251 K
O ₂	2,1 K	2256 K
H ₂ O	13,4 K	2230 -> 5360 K
CH ₄	7,5 K	1870 -> 4320 K

B.Diu : Physique statistique

Il peut y avoir beaucoup de degrés de liberté internes à activer selon la complexité de l'entité

* Pour un édifice polyatomique, la capacité thermique varie avec T en augmentant par palier.

* Pour un solide la capacité thermique augmente de façon continue (Nb atome -> ∞)

C_v(T)

IV LES FLUIDES RÉELS

• 1 - Du Gaz Parfait (GP) au gaz réel

Il nous faut revenir sur le modèle du GP :

GP

- * distance inter-particule infinie : pas d'interaction à distance.
- * molécules ponctuelles => deux hypothèses contradictoires :
 - libre parcours moyen infini (distance entre deux chocs infinie)
 - chocs instantanés assurent l'équilibre thermodynamique

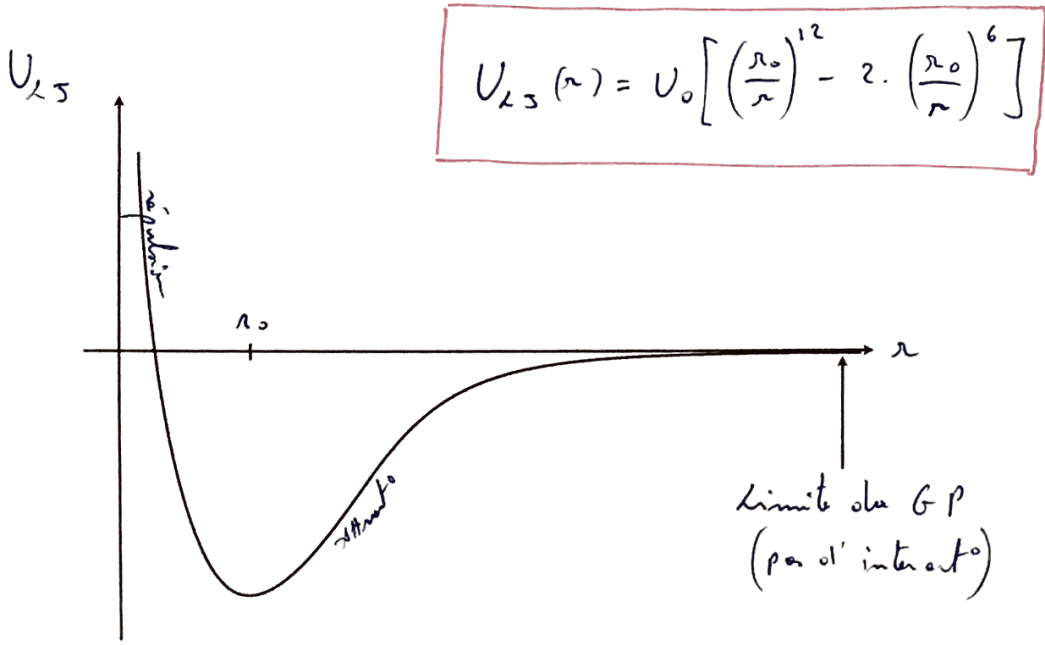
* distance inter-particule n'est pas infinie : - interactions attractives en (Van Der Waals) $\propto \frac{-1}{r^7}$

* molécules de tailles non nulles : - Répulsion coulombienne en (Principe d'exclusion de Pauli) $\propto \frac{1}{r^{13}}$

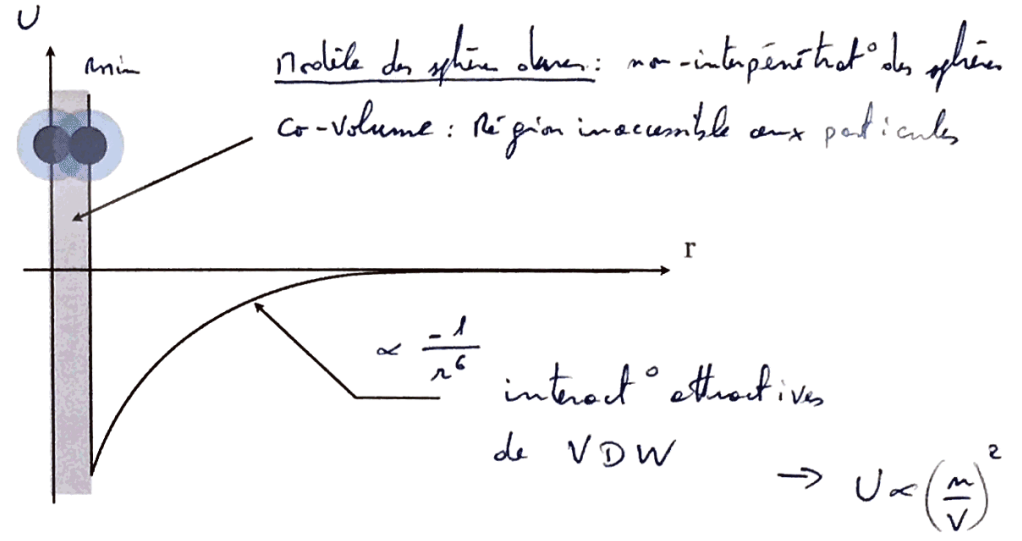
- Les molécules occupent à chaque instant un volume inaccessible appelé Co-volume. Ceci tend à diminuer le libre parcours moyen.

Gaz réel de Van der Waals

Le potentiel de Lennard-Jones



Modélisation simplifiée des effets du potentiel :



Distance interparticule :

$n^* = \frac{N}{V} = \frac{1}{d_{pp}^3}$

$d_{pp} = \frac{1}{\sqrt[3]{n^*}}$

$\rightarrow U \propto \frac{1}{d_{pp}^6} \propto \left(\frac{N}{V}\right)^2 \propto \left(\frac{m}{V}\right)^2$

m nombre de particules

On va construire l'équation d'état en modifiant celle du GP :

$V_{eff} \rightarrow V - nb$

Volume effectif :

On retranche le co-volume au volume total (Volume réellement accessible aux particules)

$P_{cin} \rightarrow P = P_{cin} - a \left(\frac{m}{V}\right)^2$

Pression effective :

La pression est diminuée par les interactions à longue portée évaluées pour une distance inter-particule moyenne

$$\left(P + a \left(\frac{m}{V} \right)^2 \right) \cdot (V - nb) = n R T$$

2 - Propriétés thermo-élastiques des fluides réels

α - Coefficient de dilatation isobare : α

Variation relative de Volume par unité de température et à P fixée

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (\text{K}^{-1})$$

Mesure exp : $T_0, V_0, P_0 \rightarrow T_0 + \Delta T, V_0 + \Delta V, P_0$

Soit $\alpha(T_0, V_0, P_0) = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\Delta V}{\Delta T} \right|_{P_0}$ du recommence $\forall T_0, V_0, P_0$
 \rightarrow du constant des Tables
 P fixée durant l'exp

Théorie : Cas du GP

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{nR}{P}$$

Soit $\alpha = \frac{R}{nRT} = \frac{1}{T}$

$$\alpha_{GP} = \frac{1}{T}$$

β - Coefficient de compressibilité isotherme : χ_T

Variation relative de Volume par unité de pression et à T fixée

$$\chi_T \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

Mesure exp : $T_0, V_0, P_0 \rightarrow T_0, V_0 + \Delta V, P_0 + \Delta P$

Soit $\chi_T(T_0, V_0, P_0) = -\frac{1}{V_0} \left. \frac{\Delta V}{\Delta P} \right|_{T_0}$ $P_0: \Delta P > 0 \Rightarrow \Delta V < 0$
 d'où le signe \ominus .
 T fixée durant l'exp.

Cas du GP :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

$$\chi_T = \frac{R}{nRT} = \frac{1}{P}$$

$$\chi_T^{GP} = \frac{1}{P}$$

3 - Différentielle de l'énergie interne

Soit U l'énergie interne d'un fluide fermé quelconque. Celle-ci dépend a priori de P, T et V :

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

D'après l'équation d'état du fluide, $\exists f$ telle que : $f(P, T, V) = 0$ soit $P = P(T, V)$

On a donc $U(T, V)$ (T et V variables canoniques)

On peut alors écrire :

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

$$\rightarrow dU = c_v \cdot dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \cdot dV$$

Conséquences sur les phases condensées

Ces fluides sont très peu compressibles.

Par exemple les liquides (eau, éthanol, mercure...) ou les solides (cuivre, fer, etc)

Exemple : l'eau $\chi_T = 4,8 \cdot 10^{-10} P_0^{-1} \ll \chi_T^{GP} \sim 10^{-5} P_0^{-1}$

-> Application presse hydraulique (TD)

On les modélise par $dV = 0$ en excellente approximation, si la température est fixée.

On a ainsi

$$dU = c_v dT$$

Pour une phase dense