

Chapitre 15 Introduction de la thermodynamique

Table des matières

I –	Introduction	2
II –	Descriptions microscopique et macroscopique de la matière	2
A –	Échelles de description	2
B –	État microscopique et état macroscopique	3
III –	Description d'un gaz à l'échelle microscopique	3
A –	Température	4
1)	Energie du gaz	4
2)	Calcul statistique	4
B –	Pression et équation d'état	6
1)	Force d'une particule	7
2)	Force totale et équation d'état	8
C –	Equilibres thermodynamique - Application	9
D –	Gaz réel	10
IV –	Description générale d'un système thermodynamique	11
A –	Système thermodynamique	11
B –	Variables et équation d'état	11
1)	Variables d'états extensives	11
2)	Variables d'états intensives	12
3)	Equilibre thermodynamique	12
4)	Equation d'état	12
C –	Energie interne	12
1)	Variables naturelles (hors programme)	13
D –	Capacité thermique à volume constant	13
V –	États physiques de la matière	14
A –	Diagramme de phase	15
1)	Courbe d'analyse thermique	16
B –	Diagramme d'état (P,T)	17
1)	Tracé	17
C –	Étude de l'équilibre liquide vapeur	18
1)	Détermination de l'état d'un corps pur diphasé	18
2)	Diagramme de Clapeyron (P,v)	18
3)	Théorème des moments	19

I – Introduction

Initialement phénoménologique et destinée à l'étude des machines thermiques au XIX^e siècle, la thermodynamique est emblématique de la révolution industrielle : elle s'est d'abord développée avec la machine à vapeur, puis s'est imposée dans l'optimisation du fonctionnement des machines, d'abord alimentées au charbon, puis au pétrole. Si la transition énergétique actuelle semble refermer ce chapitre historique, la thermodynamique demeure néanmoins essentielle : les centrales thermiques (notamment nucléaires) ainsi que les dispositifs de réfrigération et de climatisation reposent toujours sur ses principes.

D'abord discipline appliquée, la thermodynamique a ensuite été formalisée théoriquement. Elle a constitué l'un des soutiens majeurs de la théorie atomiste, grâce à l'efficacité de la physique statistique pour relier les phénomènes macroscopiques observables au comportement microscopique de la matière. Elle s'applique à plusieurs domaines, principalement l'étude des machines thermiques permettant de transformer de l'énergie thermique en énergie mécanique (moteurs thermiques de voiture, par exemple) ou inversement (réfrigérateurs, climatiseurs) et l'étude des réactions chimiques avec transferts d'énergie thermique (thermochimie, que vous étudierez en chimie).

Ce premier chapitre introduit les notions et grandeurs fondamentales nécessaires à la suite du cours. Les chapitres ultérieurs seront consacrés au premier et au deuxième principe de la thermodynamique ainsi qu'à leurs applications aux machines thermiques.

II – Descriptions microscopique et macroscopique de la matière

A – Échelles de description

La description de la matière dépend de l'échelle d'observation considérée. Historiquement, ce n'est qu'au début du XX^e siècle que l'accumulation de preuves expérimentales de l'existence des atomes a conduit à un consensus scientifique en faveur de la théorie atomiste. On distingue classiquement trois échelles de description.

- **Échelle microscopique** : il s'agit de l'échelle de l'atome ou, plus généralement, de celle des particules constitutives de la matière (atomes, molécules, ions, électrons). L'ordre de grandeur d'une longueur caractéristique à cette échelle est 10^{-10} m, soit 1 Å. À cette échelle, la matière est discontinue. Sa description nécessite les outils de la mécanique quantique.
- **Échelle mésoscopique** : échelle intermédiaire entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. Une longueur caractéristique typique est de l'ordre de 1 μ m. Un domaine mésoscopique contient un très grand nombre de particules, suffisant pour définir des moyennes statistiques pertinentes, tout en restant suffisamment petit pour pouvoir être considéré comme homogène à l'échelle macroscopique.

Ainsi, même si les grandeurs physiques décrivant un système macroscopique peuvent varier d'un point à un autre, on peut subdiviser ce système en un très grand nombre de domaines mésoscopiques et considérer qu'au sein de chacun d'eux, les grandeurs physiques sont uniformes.

- **Échelle macroscopique** : elle correspond à l'échelle de l'expérience humaine, pour des

systèmes qui apparaissent continus. C'est l'échelle pertinente pour l'étude des machines et des dispositifs techniques. Il serait irréaliste de chercher à décrire le fonctionnement d'une machine en suivant individuellement le comportement d'un nombre astronomique de particules, dont la dynamique relève en outre de la mécanique quantique. On adopte donc une description macroscopique, fondée sur des grandeurs moyennes, qui rendent compte du comportement collectif de la matière. En ordre de grandeur, un domaine de taille supérieure au millimètre peut être considéré comme macroscopique.

B – État microscopique et état macroscopique

On distingue alors en thermodynamique l'état microscopique et l'état macroscopique d'un système.

- Un **état microscopique** correspond à la description complète du système à l'échelle des constituants élémentaires. Pour un système de N particules classiques, il est entièrement déterminé, à un instant donné, par la donnée des positions ($\vec{r}_i$) et des quantités de mouvement ($\vec{p}_i$) de toutes les particules, avec $i \in \{1, \dots, N\}$. La description d'un état microscopique nécessite donc $6N$ variables dynamiques dans le cadre classique. Dans une description quantique, l'état microscopique est défini par un vecteur d'état de l'espace de Hilbert du système.
- Un **état macroscopique** correspond, au contraire, à une description globale fondée sur un petit nombre de grandeurs mesurables à notre échelle : pression P , volume V , température T , quantité de matière n , énergie interne U , etc. Ces grandeurs sont des moyennes statistiques sur un nombre extrêmement grand de particules.

Ainsi, une multitude d'états microscopiques distincts peuvent correspondre à un même état macroscopique : la thermodynamique ne décrit pas le détail du mouvement des particules, mais leur comportement collectif moyen. Le passage de la description microscopique à la description macroscopique s'accompagne donc d'une perte d'information : des configurations microscopiques différentes deviennent indiscernables dès lors qu'elles conduisent aux mêmes valeurs des grandeurs macroscopiques. Cette multiplicité des états microscopiques compatibles avec un même état macroscopique jouera un rôle central dans la définition statistique de l'entropie.

III – Description d'un gaz à l'échelle microscopique

Nous allons introduire les notions de la thermodynamique avec un exemple le gaz parfait monoatomique. On va voir que l'apparente simplicité de la description d'un gaz est qu'à notre échelle, les grandeurs pertinentes sont faciles à définir. On peut mesurer facilement un volume, une pression ou une température à l'aide de l'outil approprié. Mais pour expliquer certains phénomènes, cela est insuffisant. Pour simplifier l'étude, on fait les hypothèses suivantes :

- Gaz parfait (pas d'interactions)
- Monoatomique (pas de rotation/vibration)
- Régime classique (pas d'effets quantiques)

A – Température

Un premier exemple particulièrement éclairant est celui de la température. Nous savons tous utiliser un thermomètre et associer une valeur de température à une sensation de confort ou d'inconfort. Mais que signifie réellement cette grandeur ? Plus profondément encore, pourquoi des températures trop élevées ou trop basses peuvent-elles être létales ?

Cet exemple est fondamental car, comme nous allons le voir, la température n'a pas de signification directe à l'échelle d'une particule isolée : elle émerge d'une description statistique d'un très grand nombre de particules.

1) Energie du gaz

À l'échelle microscopique, un gaz parfait monoatomique est modélisé comme un ensemble de points matériels de masse m en mouvement, sans interaction entre eux (en dehors de collisions élastiques). On pourrait supposer, pour simplifier, que le gaz est placé loin de tout astre afin de négliger la pesanteur. Toutefois, même en restant à la surface de la Terre, la seule force extérieure significative est le poids. D'après le principe fondamental de la dynamique, les trajectoires des particules seraient alors des paraboles dans un champ de pesanteur uniforme. Cependant, les vitesses moléculaires étant très élevées et les dimensions du récipient très faibles à l'échelle des trajectoires caractéristiques associées à la pesanteur, la courbure de ces trajectoires est négligeable sur les distances considérées. On peut donc, à l'intérieur d'un récipient usuel, assimiler les trajectoires des particules à des segments de droite entre deux collisions.

En l'absence d'interactions, l'énergie potentielle d'interaction est nulle : l'énergie mécanique du système se réduit donc à l'énergie cinétique totale. Cette énergie microscopique totale correspond à l'énergie interne U , que l'on définira plus tard.

$$U = \sum_{\text{particules}} E_c = \sum_{\text{particules}} \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_{\text{particule}} \sum_{\text{particules}} v_i^2$$

2) Calcul statistique

En l'absence de cause particulière susceptible de privilégier une direction donnée, on suppose que toutes les directions de vitesse sont équiprobables en tout point du volume. La distribution des vitesses est alors dite isotrope (aucune direction privilégiée) et homogène (mêmes propriétés statistiques en tout point du système). Il en résulte que la vitesse moyenne vectorielle est nulle : $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$.

En revanche, la grandeur pertinente pour l'étude énergétique n'est pas la vitesse moyenne, mais la moyenne du carré de sa norme, $\langle v^2 \rangle$, qui, elle, est strictement positive et directement reliée à l'énergie cinétique moyenne des particules. Il est évidemment impossible de déterminer individuellement toutes les vitesses v_i . L'approche statistique utilisée en thermodynamique consiste à introduire la moyenne des v_i^2 sur l'ensemble des particules :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 \iff \sum_{\text{particules}} v_i^2 = N \langle v^2 \rangle$$

On obtient donc

$$U = \frac{1}{2} m_{\text{particule}} \sum_{\text{particules}} \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2} m_{\text{particule}} N \langle v^2 \rangle$$

où $\langle v^2 \rangle$ désigne la **vitesse quadratique moyenne**.

Toute cette énergie microscopique se manifeste, à l'échelle macroscopique, par la température : pour un gaz parfait, plus l'énergie interne est grande, plus la température est élevée. Dans le cas particulier d'un gaz parfait monoatomique, la théorie cinétique établit une relation de proportionnalité linéaire entre l'énergie interne et la température. Pour N particules, cette relation s'écrit :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n \mathcal{N}_A k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

Attention : la relation précédente n'est valable que pour un gaz parfait monoatomique. Dans ce modèle, les particules n'interagissent pas entre elles : il n'existe donc pas d'énergie potentielle d'interaction et l'énergie interne est exclusivement cinétique. Elle ne dépend alors que de la température, indépendamment du volume. En revanche, si l'on prend en compte des interactions entre particules — comme celles de Van der Waals — l'énergie interne comporte une contribution d'énergie potentielle. Dans ce cas, elle dépend non seulement de la température mais aussi du volume : lorsque le volume diminue, la distance moyenne entre molécules diminue, ce qui modifie l'énergie potentielle d'interaction.

Le résultat établi précédemment constitue donc un cas particulier qu'il faut savoir identifier. Il correspond à la première loi de Joule :

Première loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction de la seule température.

Cette propriété découle directement du fait que, dans le modèle du gaz parfait, il n'existe pas d'énergie potentielle d'interaction entre particules.

Application :

1. Sachant que la masse molaire de l'air vaut $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$, estimer l'ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne des molécules d'air à température ambiante et la comparer à une vitesse usuelle.
2. Justifier l'hypothèse du poids négligé.

À l'échelle microscopique, une température élevée correspond à une agitation moléculaire importante ; une température basse correspond à une agitation réduite. Des températures extrêmes sont létales car elles modifient profondément la dynamique moléculaire et les équilibres physico-chimiques :

- Structure des protéines : une température élevée peut provoquer leur dénaturation (dépliement puis rupture des interactions stabilisatrices).
- Cinétique chimique : d'après la loi d'Arrhenius, la vitesse des réactions dépend fortement de la température.
- Équilibres thermodynamiques : une variation de température déplace les équilibres chimiques intracellulaires.
- Changements d'état de l'eau : la cristallisation à basse température ou l'ébullition à haute température perturbent gravement l'organisation cellulaire.

On distingue ainsi les effets du **chaud extrême** (agitation excessive, rupture des structures) et du **froid extrême** (agitation insuffisante, ralentissement ou blocage des processus vitaux).

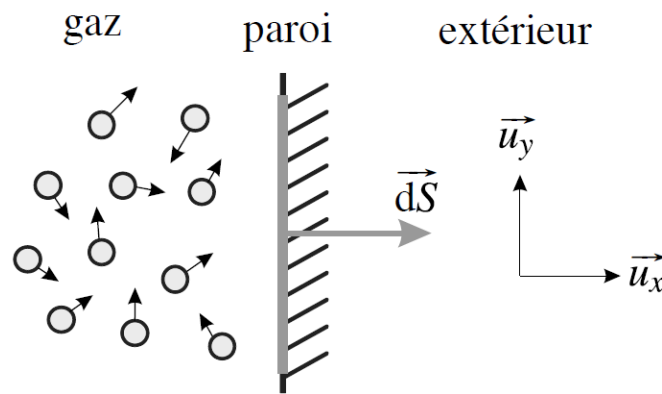
En résumé, la température traduit macroscopiquement l'énergie cinétique moyenne des particules microscopiques. Une agitation trop faible ne permet plus le maintien des processus biologiques ; une agitation trop intense détruit les structures nécessaires à leur fonctionnement.

B – Pression et équation d'état

Pourquoi ne peut-on pas enfoncer indéfiniment le piston d'une seringue fermée ? Comment interpréter la pression d'un gaz ? Intuitivement, cela peut sembler paradoxal : les molécules sont extrêmement petites et séparées par de grandes distances comparées à leur taille. Pourtant, un gaz exerce une force bien réelle sur les parois du récipient.

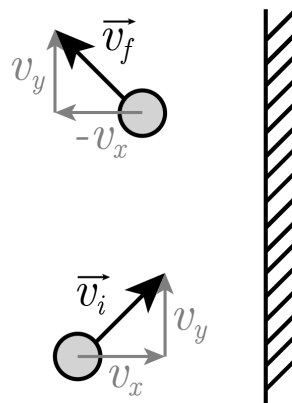
L'explication est microscopique. Considérons une seringue et intéressons-nous à la paroi mobile, c'est-à-dire au piston. Dans le modèle du gaz parfait, le gaz est constitué de molécules ponctuelles animées d'un mouvement rectiligne, n'interagissant pas entre elles. Ces molécules, du fait de leur vitesse, heurtent continuellement les parois du récipient. Lors d'un choc sur le piston, la quantité de mouvement d'une molécule est modifiée ; par conservation de la quantité de mouvement, la paroi reçoit une impulsion opposée. L'accumulation d'un très grand nombre de chocs par unité de temps se traduit macroscopiquement par une force exercée sur la paroi.

La pression correspond alors à la force moyenne exercée par unité de surface. Lorsque l'on comprime le gaz, on augmente la fréquence des collisions avec le piston : la force exercée par le gaz augmente jusqu'à équilibrer la force appliquée. C'est cette interaction collective des molécules avec la paroi qui empêche toute compression indéfinie. Il reste à vérifier que cette interprétation microscopique conduit bien aux lois macroscopiques que nous connaissons, en particulier à l'équation d'état du gaz parfait.



1) Force d'une particule

Commençons par déterminer la force moyenne exercée lors du rebond d'une seule particule sur une paroi, puis nous sommerons les contributions pour obtenir la force totale. Considérons une particule de masse m_{1p} qui heurte la paroi. Avant le choc, sa vitesse est $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y$. Après le choc, la vitesse est donc $\vec{v}' = -v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y$.



Le PFD donne alors la force moyenne qui a été appliquée à la particule par la paroi

$$\frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = \vec{F}_{\text{paroi}/1p} \iff \vec{F}_{\text{paroi}/1p} = \frac{N_{\text{collisions}}}{\Delta t} m_{1p} (-v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y - (v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y)) = \frac{2N_{\text{collisions}} m_{1p} v_x}{\Delta t} (-\vec{e}_x)$$

Pour estimer le nombre de collisions $N_{\text{collisions}}$ qui a eu lieu en Δt , nous pouvons estimer que la particule seule doit faire un aller retour dans la seringue de longueur L pour atteindre de nouveau la même paroi. Comme elle a une vitesse v_x , on peut en déduire qu'elle a parcouru $N_{\text{collisions}} \times 2L$ en Δt , donc

$$v_x = \frac{N_{\text{collisions}} \times 2L}{\Delta t} \iff \frac{N_{\text{collisions}}}{\Delta t} = \frac{v_x}{2L}$$

Donc

$$\vec{F}_{\text{paroi}/1p} = \frac{2m_{1p} v_x^2}{2L} (-\vec{e}_x)$$

Par principe d'action réciproque, cela veut dire que la particule a exercé une force moyenne de

$$\vec{F}_{1p} = \frac{m_{1p} v_x^2}{L} \vec{e}_x$$

2) Force totale et équation d'état

Comme pour la température, il suffit maintenant de sommer les contributions de chaque particules :

$$\vec{F}_{\text{tot}} = \sum_{\text{particules}} \vec{F}_{1p,i} = \sum_{\text{particules}} \frac{m_{1p} v_{x,i}^2}{L} \vec{e}_x = \frac{m_{1p}}{L} \vec{e}_x \sum_{\text{particules}} v_{x,i}^2$$

Or,

$$\sum_{\text{particules}} v_i^2 = N \langle v^2 \rangle = N (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = 3N \langle v_x^2 \rangle = 3 \sum_{\text{particules}} v_{x,i}^2$$

Or nous avons vu dans la partie sur la température que $N \langle v^2 \rangle = \frac{3Nk_B T}{m_{1p}}$. Donc

$$3 \sum_{\text{particules}} v_{x,i}^2 = \frac{3Nk_B T}{m_{1p}} \Leftrightarrow \sum_{\text{particules}} v_{x,i}^2 = \frac{Nk_B T}{m_{1p}}$$

Donc et

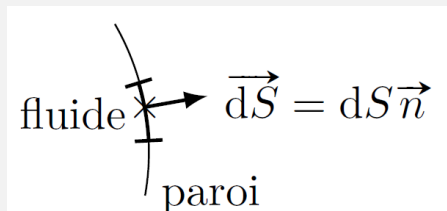
$$\vec{F}_{\text{tot}} = \frac{m_{1p}}{L} \vec{e}_x \sum_{\text{particules}} v_{x,i}^2 = \frac{Nk_B T}{L} \vec{e}_x$$

On retrouve la loi des gaz parfait grâce à la définition de la pression :

La force de pression exercée par un fluide sur une surface élémentaire de paroi s'écrit :

$$d\vec{F}_{\text{fluide} \rightarrow \text{paroi}} = P d\vec{S}$$

où P est la pression au sein du fluide, qui s'exprime en pascals (Pa).



On peut donc retrouver la loi des gaz parfait bien connue en égalisant l'expression trouvée avec la définition de la pression

$$\vec{F}_{\text{tot}} = \int d\vec{F}_{\text{fluide} \rightarrow \text{paroi}} = \iint_S P d\vec{S} = PS \vec{e}_x \Leftrightarrow PS = \frac{Nk_B T}{L}$$

On a donc

$$P = \frac{Nk_B T}{S \times L} = \frac{n\mathcal{N}_A k_B T}{V} \iff PV = nRT$$

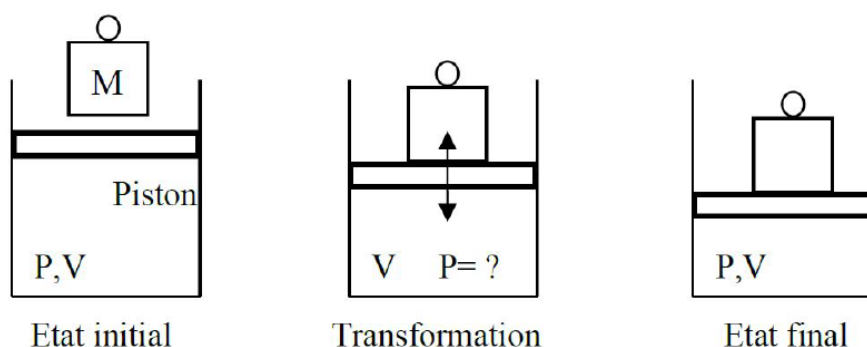
où $R = \mathcal{N}_A k_B$.

On constate ainsi que la pression et la température sont des grandeurs qui émergent uniquement à l'échelle macroscopique. De même qu'il n'existe pas de « température » pour une particule isolée, il n'existe pas non plus de « pression » associée à une particule unique. Ces grandeurs n'ont de sens que lorsqu'on considère un très grand nombre de particules et que l'on effectue une moyenne statistique de leurs propriétés microscopiques (ici, seulement la vitesse).

La loi des gaz parfait est une équation qui relie les grandeurs thermodynamiques du gaz. Elle fait donc partie de ce qu'on définira comme une équation d'état.

C – Equilibres thermodynamique - Application

Un gaz est placé dans un piston étanche, la masse de la paroi mobile sans frottement est négligeable, son aire est $S = 10,0 \text{ cm}^2$. La paroi du piston est diatherme (permet les échanges thermiques). L'air extérieur est à la pression atmosphérique $P_0 = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$, à la température $T_0 = 298 \text{ K}$. A l'état initial, la hauteur de l'enceinte est $L_0 = 10,0 \text{ cm}$. On ajoute une masse $M = 100 \text{ g}$ sur la paroi et on attend l'équilibre thermique et mécanique.

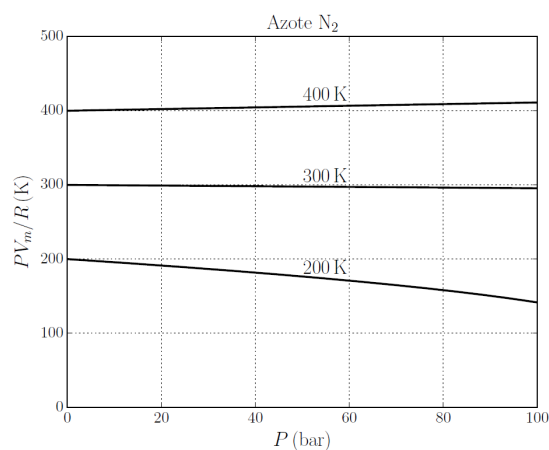


1. A votre avis, que veut dire équilibre thermique au niveau microscopique ? Comment l'obtenir concrètement à l'échelle macroscopique ? Quelle est la nouvelle température du gaz ?
2. Déterminer la valeur de la pression du gaz à l'équilibre mécanique.
3. Calculer la nouvelle hauteur du piston.
4. A votre avis, peut-on définir la pression et la température du gaz entre les deux états ?

D – Gaz réel

Laquelle des hypothèses du gaz parfait est susceptible de lâcher en premier ? Quand on ne peut plus négliger les interactions : on a vu qu'il y en a toujours : que la molécule soit polaire (Keesom) ou non (London). Pour que ça influence, il faudrait qu'elles se rapproche assez, et assez longtemps. Voyons si les données expérimentales confirment.

Pour savoir si le modèle du gaz parfait est valide, on utilise le diagramme d'Amagat, qui représente le produit PV_m en fonction de P . Pour un gaz parfait, le produit $PV_m = RT$ est indépendant de P et on doit donc obtenir pour différentes températures des droites horizontales.



Pour des pressions inférieures à 10 bar, le diazote a un comportement très proche de celui d'un gaz parfait. Pour des pressions supérieures à 10 bar, l'écart de comportement entre le gaz réel et le gaz parfait est bien visible et est d'autant plus grand que la pression élevée, ou autrement dit de volume faible. Dans ces zones on ne peut négliger ni l'extension spatiale des particules ni les forces d'interaction à distance entre particules.

IV – Description générale d'un système thermodynamique

A – Système thermodynamique

Nous n'étudierons pas que les gaz. Mais l'approche reste la même : ce qui émerge à l'échelle macroscopique résulte d'un moyennage de propriétés de particules microscopiques. Pour que cette approche reste valide, il faut donc un grand nombre de particules.

Un **système thermodynamique** est composé d'un grand nombre de particules microscopiques. Le système est séparé du milieu extérieur par une surface Σ (réelle ou virtuelle).

On trouve peut trouver trois types de systèmes :

- **système isolé** : aucun transfert d'énergie ni de matière (cas limite).

Il n'y a aucun exemple rigoureux car il y aura toujours de l'énergie reçue par rayonnement mais un exemple qui s'en rapprocherait le plus serait la sonde Voyager 1 traversant le vide intersidéral.

- **système fermé** : échange d'énergie, mais pas de matière.

Exemples : Cuisson du riz dans un autocuiseur, bouillotte.

- Thermostat exemple : l'air

Un thermostat est un système dont la température reste constante et uniforme quel que soit le transfert thermique qu'il échange.

- **système ouvert** : échange de matière et d'énergie.

Exemples : la respiration, la cuisson d'un aliment à l'air libre, notre moteur de voiture car il échange de matière à l'admission et à l'échappement et échange d'énergie puisqu'elle en donne au reste de la voiture et nous dedans.

B – Variables et équation d'état

On appelle variables (ou paramètres ou grandeurs) d'état les grandeurs macroscopiques mesurables permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

Exemples : la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n (pour un corps pur monophasé).

1) Variables d'états extensives

On appelle variables d'états extensives les grandeurs macroscopiques définissant l'état du système qui sont proportionnelles à la quantité de matière du système

Exemples : le volume V et la masse m , le nombre de particules N et la quantité de matière n elle-même.

2) Variables d'états intensives

On appelle variables d'états intensives les grandeurs macroscopiques définissant l'état du système qui ne sont pas proportionnelles à la quantité de matière du système

Exemples : la pression P , la température T , la masse volumique ρ , la masse molaire M , la concentration, le volume molaire V_m .

Remarque : Le rapport de deux grandeurs extensives est une variable intensive.

3) Equilibre thermodynamique

Un système thermodynamique est dit à l'équilibre lorsque toutes ses variables d'état sont définies et constantes dans le temps.

Remarque : Afin que le système soit effectivement à l'équilibre thermodynamique il faut vérifier un :

- équilibre mécanique : la résultante des forces qui s'exercent sur le système est nulle,
- équilibre thermique : la température est identique en tout point du système,
- équilibre chimique : la composition chimique du système ne varie pas.

4) Equation d'état

Dans un système thermodynamique à l'équilibre, les paramètres d'état d'un système sont reliés par une équation du type $f(T, P, V, n) = 0$ appelée équation d'état.

Exemple : La loi des gaz parfait $PV = nRT$ est l'équation d'état du gaz parfait

C – Energie interne

L'exemple du gaz parfait monoatomique était le cas le plus simple : pas d'interaction entre particules, donc pas d'énergie potentielle, pas de rotation donc pas d'énergie cinétique associée à la rotation, et pas d'effet quantique. Mais dans le cas général (les liquides, solide, etc), il faut prendre en compte ces contributions :

L'énergie interne U d'un système est l'énergie microscopique des particules contenues dans le système.

Remarques :

- Elle peut être la somme de différentes contributions :
 - énergie cinétique microscopique de translation des particules ;
 - énergie cinétique de rotation des particules sur elles-mêmes ;
 - énergie cinétique de vibration des particules ;
 - énergie potentielle des interactions entre particules ;

- énergie des liaisons chimiques.
- En général l'énergie interne d'un corps pur dépend de deux variables d'état, par exemple la température et le volume.

Exemple : Pour le gaz parfait monoatomique, nous avons calculé son énergie interne

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

1) Variables naturelles (hors programme)

Une propriété intéressante de l'énergie est qu'elle est extensive : si je duplique mon système, je dois obtenir 2 fois plus d'énergie interne. Parmi toutes les variables d'état, on peut alors choisir des variables qui vont permettre d'utiliser des théorèmes mathématiques intéressants. Pour cela, il faut que cette relation avec ces variables notées pour l'instant X, Y, Z :

$$U(\lambda X, \lambda Y, \lambda Z) = \lambda U(X, Y, Z)$$

En prenant $\lambda = 2$, on peut réfléchir à quelles seraient ces variables naturelles :

- Le volume V est assez évident : si nous dupliquons le système, il prendra deux fois plus de place
- Le nombre de particules N l'est aussi : si nous dupliquons le système, il y aura deux fois plus de particules
- La dernière variable à doubler est la moins intuitive : si nous dupliquons le système, nous calculons la somme de l'énergie microscopique de deux fois plus de particules. Donc, nous perdons toute l'information de comment ces particules s'échangent leur énergie entre elles. Et si nous moyennons 2 fois plus de particules, nous perdons deux fois plus d'information.

L'énergie interne émerge de ces quantités microscopiques et elle dépend donc sa variation (qui nous intéresse) dépend intrinsèquement de comment ces particules s'échangent de l'énergie entre elles. Par exemple : si le volume diminue, l'énergie cinétique d'un gaz réel commencera à se transférer dans l'énergie potentielle des molécules qui vont commencer à se coller grâce aux interactions de van der Waals. Ce transfert là n'est pas pris en compte dans le modèle développé en première partie.

Et donc l'énergie interne dépend de l'information perdue en passant par la moyenne et cette quantité d'information perdue une des définitions la plus rigoureuse de l'entropie que l'on note S .

Les variables naturelles de U sont donc S, V et N . La température et la pression sont définies ensuite par rapport à la théorie mathématique derrière. Cette propriété nous permettra de définir des fonctions d'état plus pratiques au prochain chapitre.

D – Capacité thermique à volume constant

Comme nous l'avons établi, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Pour les phases condensées (liquides et solides), une propriété analogue peut être admise sous deux hypothèses :

- la phase est **incompressible** : le volume V ne dépend pas de la pression ;
- la phase est **indilatable** : le volume V ne dépend pas de la température.

Ces hypothèses ne sont valables que dans des domaines restreints de pression et de température, typiquement autour des conditions usuelles.

Pour un système fermé (quantité de matière fixée), l'énergie interne peut s'écrire comme une fonction des deux variables naturelles $U(S, V)$. Si le volume est constant (milieu incompressible et indilatable), cette relation se réduit à $U = U(S)$. Or, pour un système à l'équilibre, l'entropie S est une fonction croissante de la température T . On peut donc inverser la relation $S(T)$ et écrire $U = U(T)$. On définit alors la capacité thermique à volume constant :

Lorsque l'énergie interne ne dépend que de la température, on définit la **capacité thermique à volume constant** par :

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

Remarques :

- C_V représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour élever sa température d'un kelvin à volume constant. Elle s'exprime en J.K^{-1} .
- Il s'agit d'une grandeur extensive : elle est proportionnelle à la quantité de matière. On utilise donc fréquemment la capacité thermique molaire $C_{V,m}$ (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ou massique.
- Pour un gaz parfait monoatomique, en dérivant l'expression de l'énergie interne :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR$$

- Pour les gaz diatomique, cette capacité thermique est plus élevée, car, en plus de les faire avancer, l'énergie fournie sert aussi à les faire tourner. Le calcul théorique (hors programme) conduit à : $C_V = \frac{5}{2}nR$

V – États physiques de la matière

La plupart des matériaux peuvent se retrouver dans ces trois phases. Pour voir une animation de la description microscopique : [États de la matière de PhET](#)

État physique	Caractéristiques microscopiques	Caractéristiques macroscopiques
Solide	État compact et figé	Volume propre mais impossibilité de s'écouler
Liquide	État compact et désordonné	Volume limité mais pas de forme propre et possibilité de s'écouler
Gaz	État dispersé et désordonné, les particules se déplacent quasi librement	Le gaz occupe tout l'espace qui lui est offert

Dès ce stade, certaines situations soulèvent des difficultés conceptuelles. Par exemple, dans quel état classer le verre ? Intuitivement, c'est à dire macroscopiquement, on le considère comme un solide. Pourtant, sa description microscopique ne correspond pas à celle que l'on retrouve dans certains livres, à savoir un état compact et ordonné. Or, le verre est désordonné à l'échelle microscopique. Selon ces physiciens, il faudrait alors qualifier le verre de liquide, ce qui est vrai mais à des échelles de temps tellement longue que ce n'a jamais été observé (car sa viscosité à température ambiante est extrêmement élevée). Cette distinction sera précisée en chimie dans le chapitre sur les solides.

Nous pouvons encore séparer ces différents états en deux catégories de phases :

- **les phases condensées** : il s'agit des phases solide et liquide dont les masses volumiques valent en ordre de grandeur 10^3 kg.m^{-3} . Lorsque c'est précisé, on considère les phases condensées comme indilatable (le volume ne varie pas sous l'effet de la température à pression constante) et/ou incompressible (le volume ne varie pas sous l'effet de la pression à température constante).
- **les phases fluides** : il s'agit des phases de la matière pour lesquelles un écoulement est possible et la matière se déforme ; soit les phases liquide et gazeuse. L'ordre de la grandeur de masse volumique d'un gaz est plus faible et vaut environ $1,3 \text{ kg.m}^{-3}$ dans le cas de l'air.

La différence entre liquide et gazeux à l'échelle micro peut s'apprécier d'avantage avec le libre parcours moyen l défini par la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs. On peut retenir les ordres de grandeurs :

- dans un liquide : $l \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ m}$,
- dans un gaz : $l \sim 10^{-7} \text{ m}$.

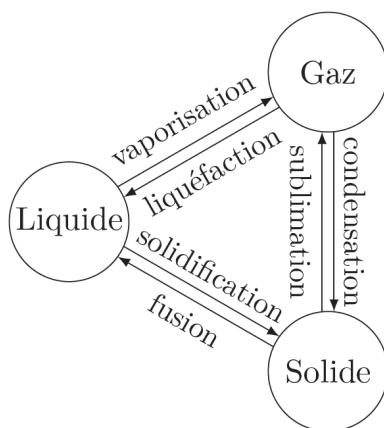
A – Diagramme de phase

Le but de la thermo est de comprendre ce qui se passe macroscopiquement (un changement de phase) avec des raisonnements microscopiques : il y a compétition entre la vitesse des particules (donnant la température macroscopiquement) qui font qu'elles vont se barrer (pour donner un gaz) et les interactions interparticules (intermoléculaire souvent) qui font qu'elles veulent rester collées ensemble (phases condensées).

Une **phase** d'un corps pur est une partie d'un système thermodynamique où les paramètres d'état intensifs varient de façon continue.

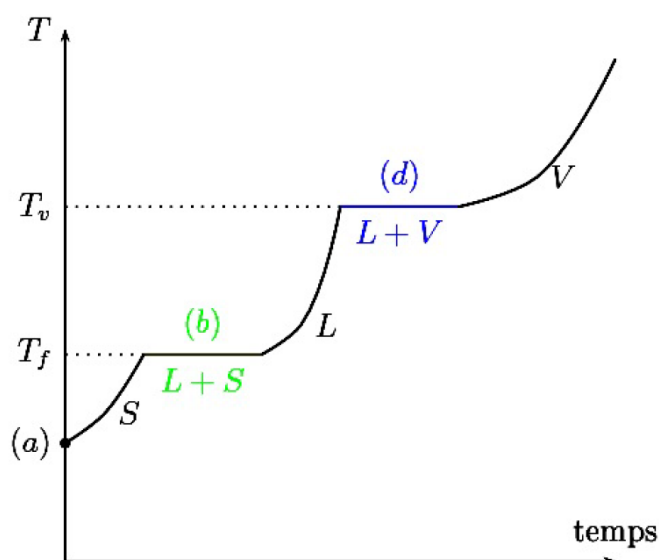
Pour un corps pur, le passage d'une phase à une autre est appelé **transition de phase** ou changement d'état.

Ces transitions de phase entre les trois états physiques principaux portent les noms suivants :



1) Courbe d'analyse thermique

Lorsque l'on chauffe un corps pur à pression constante et que l'on s'intéresse à l'évolution de la température en fonction du temps, on peut tracer une courbe d'analyse thermique :



1. Pour $T < T_f$: on chauffe le corps pur présent sous sa phase solide,
2. Pour $T = T_f$: on arrive en b , on a un équilibre liquide-solide et l'on observe un palier de température. Ce dernier dure jusqu'à ce que le solide se transforme intégralement en liquide,
3. Pour $T_f < T < T_v$: la température du liquide augmente suite au chauffage,
4. Pour $T = T_v$: on arrive en d , on a un équilibre liquide-vapeur et l'on observe à nouveau un palier de température. Ce dernier dure jusqu'à ce que le liquide se transforme intégralement en vapeur,
5. Pour $T > T_v$: la température du gaz continue d'augmenter.

Remarques :

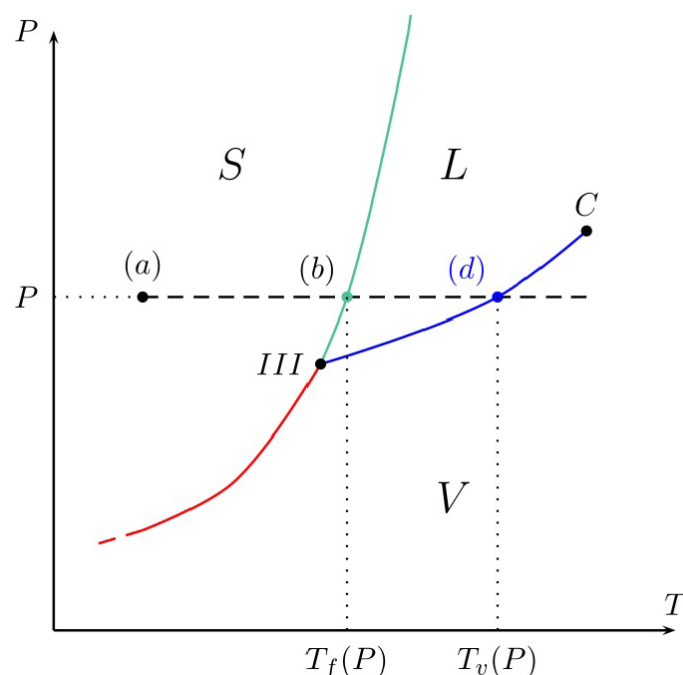
- lors des changements d'état observés, il y a coexistence des deux phases jusqu'à la fin de la transition,
- la température reste constante lors d'une transition de phase à pression constante.

Pour tout changement d'état, sous une pression donnée, deux états physiques distincts d'un corps pur ne peuvent être en équilibre qu'à une température déterminée.

B – Diagramme d'état (P, T)

1) Tracé

On peut construire un diagramme d'état (P, T) en relevant des courbes d'analyse thermique (évolution de T avec le temps t) pour plusieurs valeurs de pression P . Pour chaque changement d'état, on peut ensuite construire une courbe d'équilibre grâce aux couples (P, T) obtenus, dans le diagramme $P = f(T)$.



Sur ce diagramme il est possible de distinguer trois zones pour lesquelles le corps pur est présent sous une seule phase. On retrouve l'état :

- solide S : aux basses températures,
- gazeux (vapeur) V : aux basses pressions,
- liquide L : entre les deux précédents domaines.

On distingue deux points particuliers, il s'agit :

- du point III (ou T) : où se rejoignent les trois courbes. C'est le point triple où coexistent les trois états du corps considéré.
- du point critique C : il limite la courbe de vaporisation. C'est le point au delà duquel le liquide et la vapeur sont indifférenciables. On part alors d'état fluide ou de fluide supercritique.

C – Étude de l'équilibre liquide vapeur

Pour un équilibre liquide vapeur d'un corps pur de masse m et de quantité de matière n , il est nécessaire de quantifier la proportion en masse ou en quantité de matière de la phase liquide et de la phase vapeur. Pour se faire on utilise les titres (ou fractions) massiques ou molaires en liquide et en vapeur :

- On définit le titre massique en liquide x_l et en vapeur x_g par :

$$x_l = \frac{m_l}{m} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{m_g}{m}$$

où m est la masse du corps pur, m_l (respectivement m_g) la masse de la phase liquide (respectivement de la phase vapeur).

- On définit le titre molaire en liquide y_l et en vapeur y_g par :

$$y_l = \frac{n_l}{n} \quad \text{et} \quad y_g = \frac{n_g}{n}$$

où n est la quantité de matière du corps pur, n_l (respectivement n_g) la quantité de matière de la phase liquide (respectivement de la phase vapeur).

Remarque : Pour un corps pur $x_l = y_l$ et $x_g = y_g$

Preuve : pour x_l (même méthode pour x_g)

$$m = Mn \quad \text{et} \quad m_l = Mn_l \quad \text{soit} \quad x_l = \frac{m_l}{m} = \frac{Mn_l}{Mn} = \frac{n_l}{n} = y_l$$

où M est la masse molaire du corps pur.

1) Détermination de l'état d'un corps pur diphasé

On s'intéresse ici au jeu de variables d'état suffisant pour déterminer l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé.

L'état d'équilibre d'un corps pur diphasé comportant deux phases (liquide et vapeur ici) est entièrement déterminé par la connaissance :

- de sa température (ou de sa pression),
- de sa masse m ou de sa quantité de matière n ,
- d'un de ses titres massique ou molaire.

2) Diagramme de Clapeyron (P, v)

Réalisons une compression isotherme d'un système, initialement en phase vapeur. Les étapes successives sont représentées ci-dessous :

1. $a \rightarrow b$: Compression de la vapeur sèche. Le volume diminue et la pression augmente. Si l'on considère le système comme un gaz parfait, alors :

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{v}$$

$\Rightarrow$ la courbe est une hyperbole dans le diagramme $P(v)$.

2. en b : Apparition de la première goutte de liquide.
3. $b \rightarrow d$: équilibre liquide-vapeur, on a équilibre thermique $T = Cte$ et mécanique $P = Cte$. La vapeur se liquéfie progressivement. On observe un palier de liquéfaction.
4. en d : la dernière bulle de vapeur disparaît. Le liquide est à saturation.
5. $d \rightarrow e$: compression du liquide, comme celui-ci est peu compressible, la pente de l'isotherme est importante.

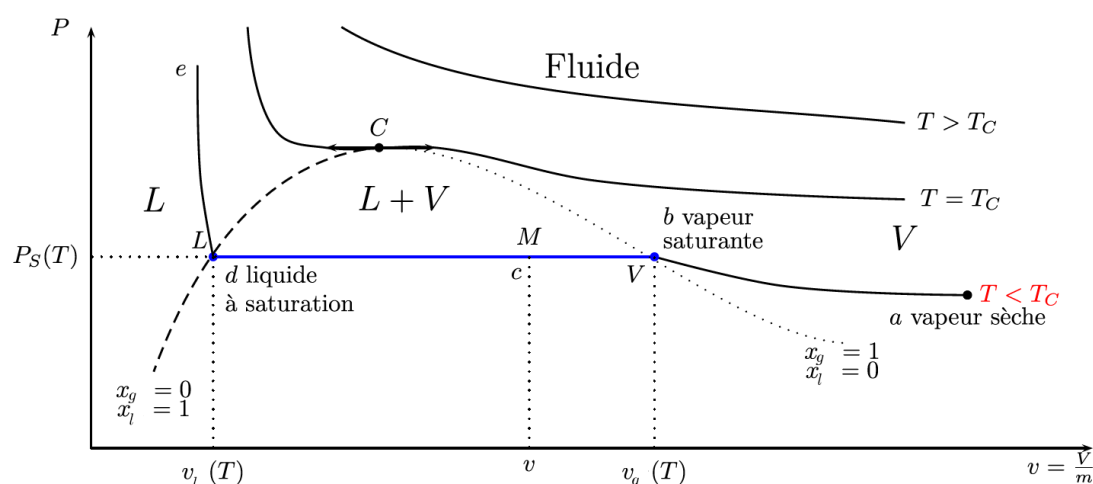


Diagramme de Clapeyron

—	Isotherme d'Andrews
.....	Courbe de rosée
-----	Courbe d'ébullition

Définitions

- pression de vapeur saturante $P_S(T)$: c'est la pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec la phase liquide du corps pur. C'est également la pression maximale à laquelle on observe la phase vapeur.
- courbe de rosée : courbe constituée de l'ensemble des points pour lesquels peuvent apparaître la première goutte de liquide.
- courbe d'ébullition : courbe constituée de l'ensemble des points pour lesquels peuvent apparaître la première bulle de gaz.

On retrouve le point critique C : c'est le point au delà duquel on ne peut plus parler de phase liquide ou vapeur car elles ne sont plus physiquement distinguables ; on parle alors de fluide supercritique ou hypercritique.

3) Théorème des moments

On cherche ici à déterminer les titres massiques en vapeur et en liquide pour un volume massique du corps pur donné. Tout d'abord on peut exprimer le volume massique v en fonction de v_l , v_g , x_l et x_g :

$$V = m_l v_l + m_g v_g \Rightarrow v = \frac{V}{m} = \frac{m_l}{m} v_l + \frac{m_g}{m} v_g = x_l v_l + x_g v_g$$

Soit

$$v = x_l v_l + x_g v_g$$

Il est possible d'exprimer x_g en fonction des longueurs LM et LV présentes dans le schéma. En effet en utilisant $x_l = 1 - x_g$ il faut :

$$v = (1 - x_g) v_l + x_g v_g \Rightarrow x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{LM}{LV}$$

Soit

$$x_g = \frac{LM}{LV}$$

De même on obtiendrait en faisant le calcul (que vous pouvez faire pour vous entraîner).

$$x_l = \frac{MV}{LV}$$

Remarques : on constate que plus le point M est près du point V (respectivement L) plus il y a de gaz (respectivement de liquide) dans le système.