

Chapitre 1 - Thermodynamique

La thermodynamique est née à la fin du XVII^{ème} siècle. Denis Papin (1647-1713), physicien français, construit l'ancêtre de la machine à vapeur : le piston à vapeur afin de **transformer** la **chaleur** en **travail** (d'après la légende il en eut l'idée après avoir observé une marmite d'eau bouillante). Ces trois mots sont aux fondements de la thermodynamique.

À la suite de Papin, au XIX^{ème} siècle, viendront Sadi Carnot, James Prescott Joule et Rudolph Clausius, qui apporteront chacun leur pierre à l'édifice de la thermodynamique, dont le développement accompagnera et permettra la révolution industrielle. À cette époque, cette science est donc tournée vers les transformations.

Il faut préciser que la thermodynamique a dû se construire sur des postulats car le concept d'atome était loin d'être accepté au XIX^{ème} siècle, rendant impossible de faire un lien entre les phénomènes macroscopiques et la physique à l'échelle atomique.

Il a donc fallu attendre la fin du XIX^{ème} siècle pour que James Clark Maxwell, Ludwig Boltzmann et Josiah Williards Gibbs donnent un formalisme moderne à la thermodynamique. C'est cette approche que nous adopterons dans ce chapitre. Il pourra servir d'introduction à de nombreuses applications telles que l'analyse du fonctionnement des machines thermiques et de leur rendement, ou la description des réactions chimiques. Ces deux exemples montrent que la thermodynamique est une science essentielle, à la fois pour la physique et la chimie.

Leçon I. Concepts de base

Depuis le début du XX^{ème} siècle, l'objet premier de la thermodynamique est **l'étude de l'état d'équilibre**, situation particulière dans laquelle celui-ci se trouve avant ou après une transformation. Avant d'étudier cet état et d'introduire les outils permettant cette étude, il nous faut définir ce qu'est un système thermodynamique.

Nous limiterons notre étude aux **corps purs** gazeux, liquides ou solides.

I.1. Système thermodynamique

Utilisons trois exemples concrets afin d'illustrer le but de la thermodynamique.

I.1.a Exemples introductifs

- **Exemple 1**

Considérons une canette de soda que nous sortons d'un réfrigérateur après y être restée pendant une certaine durée. La température du réfrigérateur est de 15°C, c'est aussi la température du liquide dans la canette. Pour maintenir la boisson à cette température à l'extérieur du réfrigérateur (la canette étant par exemple placée sur une table dans une pièce à 30°C), il faut **isoler** ce récipient, par exemple en l'entourant d'une paroi en polystyrène. Si l'on supprime cette paroi à un instant donné, la boisson va se réchauffer pour atteindre peu à peu la température extérieure. **Des échanges**, traditionnellement qualifiés de **transfert de chaleur**, se produisent alors entre la canette et son environnement. Nous savons tous que cette évolution n'est pas instantanée. Dans cette expérience, il existe donc deux situations distinctes : celle où la boisson se réchauffe, et celle où la température du liquide a atteint la température de la pièce. Dans ce dernier cas, on dit que le liquide est en **équilibre thermique** avec le milieu extérieur. Notons que le liquide se trouvait aussi en équilibre thermique avec son environnement à l'intérieur du réfrigérateur. Par contre, placé sans protection sur la table, le liquide s'est réchauffé. Dans cette phase intermédiaire, il est hors d'équilibre, on dit qu'il subit une **transformation** : il passe d'un état d'équilibre à un autre.

- **Exemple 2**

Une bouteille d'hélium est utilisée pour gonfler des ballons de baudruche. Initialement, la bouteille est fermée et un ballon vide est positionné à la sortie de la bouteille. Il est alors totalement dégonflé. Lorsqu'on ouvre la bouteille, du gaz s'en échappe et gonfle le ballon. La bouteille restant ouverte, la pression à l'intérieur de celle-ci est égale à celle dans le ballon. Si l'élasticité du ballon est négligeable, on atteint un état d'équilibre lorsque la pression d'hélium dans le ballon est égale à la pression extérieure. L'égalité de deux pressions étant réalisée lorsque l'équilibre est atteint, on parle d'**équilibre mécanique**. Ce nouvel équilibre s'établit encore grâce à des échanges avec le milieu extérieur. Nous verrons dans la suite qu'un **transfert de travail mécanique** est mis en jeu dans cette transformation.

- **Exemple 3**

On ouvre une bouteille de parfum dans une pièce fermée. Progressivement, l'odeur va être perceptible dans la pièce. Des molécules se sont donc échappées de la bouteille vers la pièce. Comme précédemment, il finit par s'établir un équilibre où une partie des molécules restera dans la bouteille, le reste se trouvant dans la pièce. Cet équilibre résulte ici d'un **échange de matière**. On parle alors d'**équilibre osmotique ou d'équilibre de diffusion**.

Au cours de ces trois expériences, nous avons vu que l'expérimentateur provoquait une transformation. Au cours de la transformation, nous pouvons observer l'évolution du système en fonction du temps. Dans tous les cas, la transformation s'accompagne d'un échange avec l'environnement. À la fin de l'expérience, quand un état d'équilibre est atteint, cet échange n'existe plus.

La thermodynamique est la théorie qui va nous permettre de faire une analyse quantitative de ces expériences et en particulier de **caractériser la nature de l'état d'équilibre** que l'on atteint.

Ces trois exemples nous permettent également de définir ce qu'est un système thermodynamique.

1.1.b Définitions

Dans les trois exemples précédents, nous avons utilisé trois grandeurs afin de déterminer l'équilibre du système : la température T , la pression P et le nombre de particules N .

Ces grandeurs n'ont de sens que lorsqu'on étudie un système possédant un grand nombre de particules.

♥ Définition

On appelle **système thermodynamique** tout système constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques.

👉 Nota bene

On qualifie un **système de fermé** lorsqu'il ne peut pas échanger de matière, donc de particule avec le milieu extérieur, exemple : une canette fermée ; contre-exemple : une bouteille de parfum ouverte.

On qualifie un **système d'isolé** lorsqu'il ne peut échanger ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur, exemple : une canette fermée entourée d'un isolant thermique ; contre-exemple : une canette fermée sans isolant thermique.

On peut définir trois échelles de longueurs. D'abord l'**échelle macroscopique** qui correspond au monde observable à l'oeil nu. À cette échelle, la matière paraît continue et l'ordre de grandeur du nombre de particules élémentaires (atomes ou molécules) dans un échantillon de matière est donné par le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

L'**échelle microscopique** est l'échelle des particules élémentaires du système. Son ordre de grandeur est de 10^{-10} m. À cette échelle, la matière est discontinue, et la température et la pression n'ont plus de sens.

Entre ces deux échelles, on peut définir l'**échelle mésoscopique**, une échelle intermédiaire à la fois petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique. La matière apparaît encore continue à cette échelle et on peut définir la température et la pression d'un système mésoscopique.

On voit donc que la température, la pression et le nombre de particules sont caractéristiques d'un système thermodynamiques.

♥ Définition

Une grandeur d'état d'un système thermodynamique permet de caractériser en partie l'état d'équilibre de ce système. Par exemples, la température T , la pression P et le nombres de particules N d'un système sont des grandeurs d'états.

L'étude de l'équilibre osmotique n'est pas au programme de la section MP2I-MPI. Nous nous restreindrons donc aux équilibres thermiques et mécaniques. Afin de mener ce travail, il nous faut définir les grandeurs d'états que sont la température et la pression, ainsi qu'une nouvelle grandeur d'état.item

1.2. Quelques grandeurs d'états

Dans cette section, nous nous limiterons à l'étude d'un gaz, à part quand la généralisation aux liquides et aux solides sera précisée.

1.2.a Température cinétique

La température cinétique ou température thermodynamique est définie à partir de l'**agitation des particules microscopiques** du système (solide, liquide ou gaz). C'est donc une notion liée au mouvement des particules, donc à leur vitesse. Étudions la vitesse des particules d'un gaz.

Considérons un gaz pur constitué d'un très grand nombre de particules. Il est impossible de mesurer ou de connaître la vitesse de chacune des particules de gaz. Si on fait l'hypothèse que les vitesses des molécules du système thermodynamique sont **aléatoires**, on peut estimer la probabilité d'une particule d'avoir une certaine vitesse \vec{v} .

Pour continuer à mener l'étude, nous devons faire plusieurs hypothèses.

- Le gaz est immobile à l'échelle macroscopique.
- Le gaz est considéré parfait.

♥ Définition

Le gaz parfait est un modèle théorique correspondant à un gaz dont les particules sont des points matériels sans d'interaction les uns avec les autres (aucune interaction électrique, magnétique ou gravitationnelle).

- La distribution des vitesses est homogène : la probabilité d'une molécule d'avoir une vitesse \vec{v} est indépendante de sa position (il n'y a pas de position privilégiée).
- La distribution des vitesses est isotrope : la probabilité d'une molécule d'avoir une vitesse \vec{v} est la même que d'avoir une vitesse $-\vec{v}$ (il n'y a pas de direction privilégiée).

À partir de ces hypothèse on peut tirer la loi de probabilité des vitesses des particules du gaz. Cette démonstration dépasse le cadre du programme de MP2I, mais nous pouvons exploiter ses conclusions.

Considérons un nombre N de particules, si l'on note \vec{v}_i la vitesse de la molécule i , la vitesse moyenne des particules est

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \vec{v}_i.$$

En raison de l'isotropie de la distribution, on peut toujours trouver une vitesse $-\vec{v}_i$ compensant une vitesse \vec{v}_i , **la vitesse moyenne des particules est donc nulle.**

Si nous étudions maintenant la valeur moyenne du carré de la vitesse $\langle v^2 \rangle$, soit

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N v_i^2.$$

Cette valeur n'est pas nulle car elle est la somme de termes positifs.

♥ Définition

La **vitesse quadratique moyenne** u est par définition la racine carrée de la valeur moyenne du carré des vitesses, soit

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}.$$

Cette vitesse nous permet de définir la température cinétique.

♥ Définition

La **température cinétique** ou **température thermodynamique** notée T et exprimée en K (kelvin) est une grandeur qui mesure l'énergie cinétique du mouvement d'agitation des particules microscopiques. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique (molécules se comportant comme si elles étaient composées d'un seul atome) l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

soit

$$T = \frac{mu^2}{3k_B}$$

avec m la masse d'une molécule, et k_B **la constante de Boltzmann** telle que $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

👉 Nota bene

La température en °C (degrés Celcius) est généralement noté θ et est liée à la température en K de telle manière que

$$\theta = T - 273,15 \text{ K}.$$

1.2.b Pression

Considérons maintenant un système fermé de volume V quelconque et contenant un gaz de N particules. Du fait de l'agitation thermique, les particules entrent en collision avec la paroi du récipient. Les particules exercent donc une force sur la paroi qui est dirigé du gaz vers la paroi. Pour exprimer la force exercé par le gaz sur une surface élémentaire dS , on définit le vecteur de surface élémentaire orienté \vec{dS} défini tel que

- sa norme est égale à la surface élémentaire dS
- sa direction est orthogonale à l'élément de la paroi et orienté vers l'extérieur du système.

On peut alors définir la pression du système.

♥ Définition

La pression d'un gaz P est la grandeur physique telle que la force élémentaire \vec{dF} exercée par le gaz sur l'élément de paroi \vec{dS} est égale à

$$\vec{dF} = P\vec{dS}$$

soit le module de la force exercée par les molécules sur la paroi par unité de surface.

L'unité de la pression est le pascal (Pa). Il vient que $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$.

👉 Nota bene

Les pressions que nous ressentons sont de l'ordre de 10^5 Pa (pression de l'atmosphère au niveau de la mer : 1013 hPa), il n'est donc pas rare de voir des pressions exprimées en bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

1.2.c L'énergie interne

La dernière grandeur d'état que nous verrons dans cette leçon peut être déduite du théorème de l'énergie cinétique vu dans le cadre de l'énergétique du point. La démonstration que nous allons écrire est valable aussi bien pour les gaz, que pour les liquides et les solides.

Considérons un système thermodynamique, d'après le théorème de l'énergie cinétique, il vient que

$$\Delta\mathcal{E}_c = W.$$

avec W la somme des travaux de toutes les forces exercées sur le systèmes.

On peut diviser la variations d'énergie cinétique du système en deux parties : la variation d'énergie cinétique macroscopique, soit la variation d'énergie cinétique de l'ensemble du système; et la variation des énergies cinétiques microscopiques de chacune des particules. Soit

$$\Delta\mathcal{E}_c^M + \sum_i \Delta\mathcal{E}_{c,i} = W$$

avec $\sum_i \Delta\mathcal{E}_{c,i}$ les sommes des variations des énergies cinétiques des particules.

On peut également dissocier les travaux des forces intérieures et extérieures aux systèmes, soit

$$\Delta\mathcal{E}_c^M + \sum_i \Delta\mathcal{E}_{c,i} = W^{int} + W^{ext}.$$

On continue la différenciation en dissociant les sommes des travaux des forces conservatives et non conservatives, soit

$$\Delta\mathcal{E}_c^M + \sum_i \Delta\mathcal{E}_{c,i} = W_C^{int} + W_{NC}^{int} + W_C^{ext} + W_{NC}^{ext}.$$

On sait que l'on peut exprimer le travail d'une force conservative comme l'opposé de la variation d'une énergie potentielle, il vient donc que

$$\Delta \mathcal{E}_c^M + \sum_i \Delta \mathcal{E}_{c,i} = -\Delta \mathcal{E}_p^{int} + W_{NC}^{int} - \Delta \mathcal{E}_p^{ext} + W_{NC}^{ext}$$

avec $\Delta \mathcal{E}_p^{int}$ et $\Delta \mathcal{E}_p^{ext}$ la somme des variations des énergies potentielles intérieures et extérieures.

En regroupant les variation d'énergie il vient que

$$\Delta \mathcal{E}_c^M + \Delta \mathcal{E}_p^{ext} + \sum_i \Delta \mathcal{E}_{c,i} + \Delta \mathcal{E}_p^{int} = W_{NC}^{int} + W_{NC}^{ext}.$$

On identifie une expression très similaire au théorème de l'énergie mécanique. À gauche de l'équation on peut voir la variation d'une grandeur qui caractérise l'ensemble du système, il s'agit de la variation de **l'énergie total du système** noté \mathcal{E} tel que

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + \sum_i \mathcal{E}_{c,i} + \mathcal{E}_p^{int}.$$

L'énergie total du système correspond à l'énergie cinétique de l'ensemble du système, de l'énergie cinétique de toutes les particules, l'énergie potentiel correspondant aux forces extérieures s'exerçant sur le système et les énergies potentiels correspondant aux forces d'interaction entre particules.

On peut regrouper tous les termes énergétiques internes au système sous une nouvelle grandeur.

♥ Définition

L'énergie interne d'un système thermodynamique, notée U , est la somme des énergies cinétiques des particules du système et de énergies potentiels d'interaction entre particules, soit

$$U = \sum_i \mathcal{E}_{c,i} + \mathcal{E}_p^{int}.$$

L'énergie interne d'un système est une grandeur extensive et additive.

Il vient que l'énergie totale du système est

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U.$$

En thermodynamique, on considère des systèmes dont l'énergie cinétique d'ensemble est nul donc l'énergie totale est

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_p^{ext} + U.$$

De plus, lorsqu'on considère un système thermodynamique, par exemple une canette, on ne s'intéresse pas l'influence de champ externe (champs de pesanteur, électrique ou magnétique) : l'étude thermodynamique doit être la même pour une canette avec une énergie potentielle de pesanteur nulle, (canette sur le plancher) et une énergie potentielle de pesanteur non nulle (cannette sur le plus haut étage du réfrigérateur). On doit donc mener une étude thermodynamique en l'absence de champ extérieur, ce qui signifie que la somme des énergies potentielles extérieures est nulle.

♥ Définition

Dans le cas de l'**étude d'un système thermodynamique au repos** et non soumis à des champs, l'énergie totale du système est égale à son énergie interne

$$\mathcal{E} = U.$$

Ainsi nous constatons que la variation de l'énergie interne d'un système est égale aux travaux des forces non conservatives internes et externes

$$\Delta U = W_{NC}^{int} + W_{NC}^{ext}.$$

♥ Définition

On identifie les travaux des forces non conservatives internes d'un système thermodynamique à un échange d'énergie appelée **transfert de chaleur** noté Q

$$Q = W_{NC}^{int}.$$

W_{NC}^{ext} représente la somme des travaux des forces non conservatives, soit des forces de contact sur le système, il s'agit donc d'un transfert d'énergie sous forme **d'échange travail mécanique**. Ainsi on appelle généralement ce terme l'échange de travail et on le note simplement W .

Ainsi il vient que

$$\Delta U = Q + W.$$

👉 Nota bene

Un système à l'équilibre à une certaine valeur d'énergie interne U . L'énergie permet donc de caractériser l'état d'équilibre du système, il s'agit donc d'une grandeur d'état.

Le transfert de chaleur Q et l'échange de travail W s'annulent lorsque le système atteint son état d'équilibre, ils ne permettent pas de définir l'état du système, il ne s'agit pas de grandeur d'état.

Munis des trois grandeurs d'états que sont la température, la pression et l'énergie interne du système, nous pouvons commencer l'étude thermodynamique d'un système particulier : le gaz parfait.

1.3. Modèle du gaz parfait

1.3.a Énergie interne d'un gaz parfait

Nous avons défini un peu plus tôt le gaz parfait. Il s'agit d'un gaz de particules sans interactions entre elles. Ainsi l'énergie interne d'un gaz parfait est

$$U = \sum_i \mathcal{E}_{c,i} + \mathcal{E}_p^{int} = \sum_i \mathcal{E}_{c,i}$$

car il n'y a pas d'énergie potentiel d'interaction entre les particules.

Afin d'exprimer la somme des énergies cinétiques microscopiques, nous allons considérer la moyenne temporelle de l'énergie interne. Comme elle constante pour un système à l'équilibre il vient que

$$\langle U \rangle_t = U = \sum_i \langle \mathcal{E}_{c,i} \rangle_t.$$

Utilisons l'**hypothèse ergodique** sur notre système : la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps. On peut donc identifier l'énergie cinétique moyenne d'une molécule $\langle \mathcal{E}_c \rangle$, la grandeur calculée de manière statistique, à la moyenne temporelle de l'énergie cinétique d'une particule $\langle \mathcal{E}_{c,i} \rangle_t$, soit la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps. Ainsi il vient que

$$U = \sum_i \langle \mathcal{E}_c \rangle = N \langle \mathcal{E}_c \rangle$$

et dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, il vient que

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T.$$

♥ Définition

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température T .

On dit d'un fluide dont l'énergie interne U ne dépend que de sa température qu'il suit **la première loi de Joule**, en l'honneur du physicien anglais James Prescott Joule (1818-1889) qui a vérifié ce résultat à partir de mesures effectuées par le chimiste et physicien français Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850).

1.3.b Équation d'état du gaz parfait

Plusieurs expériences menées sur les gaz, et plus particulièrement les gaz dilués qui peuvent être considérés comme de bonnes approximations de gaz parfaits, ont montré qu'il existait une relation entre les différentes grandeurs d'états d'un gaz parfait. C'est Émile Clapeyron (1799-1864), par l'étude de ces diverses expériences, qui a donné à cette relation la forme qu'on lui connaît aujourd'hui

$$PV = Nk_B T$$

soit **l'équation des gaz parfait**, avec P la pression, V le volume, n la quantité de matière en mol et T la température absolue du gaz parfait.

♥ Définition

L'équation des gaz parfaits est une équation qui décrit l'équilibre thermodynamique d'un système, on appelle une telle équation **équation d'état**.

Les grandeurs impliquées dans une équation d'état sont appelées **variables d'état**. Dans le cas de l'équation des gaz parfaits, les grandeurs d'état P , V , T et N sont les variables d'état de l'équation.

👉 Nota bene

La température absolue a été définie d'après la relation des gaz parfaits : il s'agit de la température pour laquelle la pression du gaz s'annule. C'est à partir de cette définition qu'a été construite l'échelle kelvin. On peut démontrer que **la température absolue** s'identifie à **la température cinématique ou thermodynamique**, mais cela se comprend intuitivement si on se rappelle que la température cinématique peut être vue comme une mesure de l'agitation des particules du gaz. Or une pression nulle signifie qu'il n'y a plus de collisions entre les particules et la paroi du système, soit que les particules ne s'agitent plus...

1.3.c Capacité thermique à volume constant

♥ Définition

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un **système fermé** la grandeur C_V telle que

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

avec C_V en J.K^{-1} .

La capacité thermique est une grandeur extensive et additive.

Comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait peut s'écrire

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

Ainsi dans le cas d'un gaz parfait monoatomique

$$C_V = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} N k_B T \right)$$

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B.$$

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut obtenir la variation de l'énergie interne en fonction de la variation de température du système

$$dU = C_V dT$$

soit, si on intègre entre deux températures T_i et T_f

$$\int_{T_i}^{T_f} dU = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

et comme la capacité thermique à volume constant ne dépend que de N et pas de T dans le cas d'un gaz parfait il vient que

$$U(T_f) - U(T_i) = C_V (T_f - T_i).$$

1.3.d Grandeurs molaires et massiques

♥ Définitions

- Une **grandeur extensive** est une grandeur X qui dépend de la taille du système. Si on divise un système avec une grandeur X de valeur X_0 en deux parts égales, la valeur de X des deux nouveaux systèmes est $X_0/2$.
L'énergie interne U , la capacité thermique à volume constant C_V , le volume V , la masse m , le nombre de particule N et la quantité de matière n sont des grandeurs extensives.
- Une **grandeur intensive** est une grandeur Y qui ne dépend pas de la taille du système. Si on divise un système avec une grandeur Y de valeur Y_0 en deux parts égales, la valeur de Y des deux nouveaux systèmes est Y_0 .
La température T et la pression P sont des grandeurs intensives.

Toute grandeur extensive X relative à un système thermodynamique peut s'exprimer en utilisant

- la quantité de matière n du système et **la grandeur molaire** X_m par la formule

$$X = nX_m$$

- la masse m du système et **la grandeur massique** x par la formule

$$X = mx.$$

On peut définir les grandeurs molaires des différentes grandeurs extensives introduites jusqu'ici.

Grandeur extensive	notation	grandeur molaire	grandeur massique
volume	V	V_m	$v = V/m = 1/\rho$
masse	m	M	1
quantité de matière	n	1	$1/M$
énergie interne	U	U_m	u
capacité thermique	C_V	$C_{V,m}$	c_V

👉 **Nota bene**

Les grandeurs molaires et les grandeurs massiques sont le rapport de deux grandeurs extensives, ce sont donc des **grandeurs intensives**, plus précisément des grandeurs intensives de type densité.

1.4. Les phases condensées

1.4.a Définition et propriétés

La matière existe principalement sous trois états : solide, liquide et gaz. On appelle aussi ces états des **phases**. Les phases solide et liquide ont des masse volumique du même ordre de grandeur et 1000 fois supérieures à la masse volumique de la phase gaz (masse volumique de l'eau de l'ordre de 1000 kg.m^3 et masse volumique de l'air $1,3 \text{ kg.m}^{-3}$), c'est pourquoi on appelle aussi les phases solide et liquides, **les phases condensées**.

Une phase condensée présente les propriétés suivantes

- son volume diminue très peu lorsque la pression augmente : **une phase condensée est très peu compressible**
- son volume augmente très peu lorsque la température augmente : **une phase condensée est très peu dilatable.**

1.4.b Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

Afin d'étudier les phases condensées, nous allons construire un modèle théorique indilatable et incompressible. Le volume de ce modèle de phase condensée est donc constant, indépendant de la température et de la pression.

L'équation d'état de ce système s'écrit

$$V = nV_{m,0}$$

avec $V_{m,0}$ le volume molaire de la phase qui a une valeur constante, indépendante de la température et de la pression.

Calculons le volume molaire de l'eau afin d'obtenir un ordre de grandeur de la valeur du volume molaire d'une phase condensée.

La masse volumique de l'eau est $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, sa masse molaire est $M_{eau} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$, on peut donc en déduire que

$$V_{m,eau} = \frac{V}{n} = \frac{1}{\rho} \frac{m}{n} = \frac{1}{\rho} M_{eau} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Comparons cette valeur au volume molaire de l'air. Pour obtenir cette dernière, on peut modéliser l'air comme un gaz parfait et utiliser l'équation des gaz parfaits, soit

$$PV = Nk_B T$$

ou si on exprime la quantité de matière n en mol, en fonction du nombre de particule et du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, il vient que

$$PV = n \mathcal{N}_A k_B T$$

ou

$$PV = nRT$$

avec R la constante des gaz parfaits tel que

$$R = \mathcal{N}_A k_B = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ainsi

$$V_{m,air} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

pour des conditions normales de températures et de pressions, soit $T = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$V_{m,air} = \frac{8,314 \times 273,15}{1,013 \cdot 10^5} = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,41 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On voit que

$$\frac{V_{m,air}}{V_{m,eau}} \approx \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-5}} = 1000$$

en ordre de grandeur, **le volume molaire d'une phase condensée est mille fois plus petit que le volume molaire d'une phase gaz** (soit en rapport inverse de leur masse volumique).

1.4.c Conséquences

Dans le cas du modèle de la phase condensée incompressible et indilatable, l'énergie interne peut dépendre *a priori* de la température et de la pression. Si dans ce modèle, la pression influence très peu le volume, on admettra que la variation de pression influence aussi très peu les autres grandeurs d'états de la phase condensée, dont son énergie interne. Ainsi cette dernière ne dépend que de la température, soit

$$U = U(T)$$

et sa capacité thermique à volume constant est telle que

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

ou si l'on utilise les grandeurs molaires

$$U_m = U_m(T)$$

et

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT}.$$

On retiendra la valeur de la capacité thermique à volume constant massique de l'eau

$$c_{V,eau} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}.$$

Synthèse

Connaissances

- État microscopique et état macroscopique.
- Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température thermodynamique, pression. Équation d'état du gaz parfait.
- Énergie interne du gaz parfait monoatomique. Capacité thermique à volume constant du gaz parfait monoatomique. Capacité thermique à volume constant d'un gaz considéré comme parfait.
- Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable. Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable.

Savoir-faire

- **Préciser** les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple. **Relier** qualitativement les valeurs des grandeurs macroscopiques aux propriétés du système à l'échelle microscopique.
- **Exploiter** l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.
- **Exploiter** l'expression de la variation de l'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait. Exploiter l'expression de la variation de l'énergie interne d'un système considéré incompressible et indilatable en fonction de sa température.
- **Citer** l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.