

Description d'un système thermodynamique à l'équilibre

Plan du cours

1. L'étude de la matière à différentes échelles	1
1.1. Les états de la matière.....	1
1.2. Agitation thermique.....	1
1.3. Échelles de description de la matière.....	2
2. Description thermodynamique d'un système	2
2.1. Système thermodynamique.....	2
2.2. Variables d'état.....	2
2.3. Equilibre thermodynamique.....	3
2.4. Equation d'état.....	3
3. Energie interne et capacité thermique à volume constant	3
3.1. Energie interne.....	3
3.2. Capacité thermique à volume constant.....	4
4. Modèles thermodynamiques de la matière	4
4.1. Modèle des phases gazeuses : le gaz parfait.....	4
4.2. Modèle des phases condensées.....	6
5. Corps pur diphasé en équilibre	7
5.1. Changements d'état (rappel).....	7
5.2. Changement de phase sur le diagramme (P, T)	7
5.3. Zoom sur l'équilibre liquide-vapeur : diagramme (P, V)	8

1. L'étude de la matière à différentes échelles

1.1. Les états de la matière

Etat de la matière	Echelle macroscopique	Echelle microscopique
Solide	Un solide a une forme propre et un volume propre invariables.	Les particules occupent des positions d'équilibre bien définies et régulièrement disposées dans l'espace. Il y a un ordre moléculaire à longue portée.
Liquide	Un liquide n'a pas de forme propre mais il a un volume propre invariable.	Les particules occupent des positions aléatoires. La distance moyenne entre particules de l'ordre de la taille des particules. Il existe un ordre moléculaire à courte portée seulement.
Gaz	Un gaz diffuse dans tout l'espace qui lui est offert et n'a pas de forme propre.	La distance moyenne entre particules est bien plus grande que leur taille. Il n'y a pas d'ordre moléculaire.

Les liquides et les solides sont regroupés sous le terme de **phases condensées**.

Les gaz et les liquides sont regroupés sous le terme de **fluides**.

1.2. Agitation thermique

Loi : Agitation thermique

Les particules microscopiques sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique. On parle d'agitation thermique à cause du caractère désordonné de ces mouvements.

Définition : Libre parcours moyen

On appelle **libre parcours moyen** la distance moyenne ℓ parcourue par une particule entre deux chocs. L'ordre de grandeur du libre parcours moyen est :

- $\ell \lesssim 10^{-10}$ m dans un liquide ;
- $\ell \sim 10^{-7}$ m dans un gaz ;

1.3. Échelles de description de la matière

Définition : Echelles de description de la matière

On distingue trois échelles de description :

- L'**échelle macroscopique** est l'échelle de la vie de tous les jours : son ordre de grandeur est de 1 m. A cette échelle, la matière paraît continue.
- L'**échelle microscopique** est celle des atomes et des molécules constituant le système. Son ordre de grandeur est 10^{-10} m. A cette échelle la matière est discontinue.
- L'**échelle mésoscopique** est une échelle intermédiaire, à la fois petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique et le libre parcours moyen. Un volume de taille mésoscopique contient un très grand nombre d'atomes. A cette échelle la matière apparaît encore comme continue. Son ordre de grandeur est 10^{-6} m

2. Description thermodynamique d'un système

2.1. Système thermodynamique

Définition : Système thermodynamique

Un **système thermodynamique** correspond à une substance (ou un ensemble de substances) constituée d'un très grand nombre de particules microscopiques et incluse dans un certain domaine de l'espace délimité par une **surface de contrôle** (réelle ou fictive).

Le **milieu extérieur** est tout ce qui n'est pas dans le système.

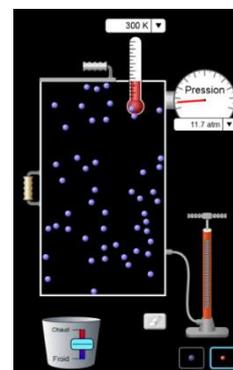
Définition : Caractérisation d'un système thermodynamique

- Un système **fermé** n'échange pas matière avec le milieu extérieur.
- Un système **isolé** n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système **ouvert** échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

2.2. Variables d'état

La **thermodynamique statistique** fait une description microscopique d'un système : si on prend une bouteille remplie d'air, pour connaître l'état du système {air contenu dans la bouteille}, il faudrait pouvoir connaître la position et la vitesse de chacune des 10^{22} molécules !

La **thermodynamique classique** s'intéresse aux grandeurs directement mesurables et continues en tout point : pression, température, masse volumique, densité particulaire... : on définit ce que l'on appelle l'**état macroscopique** d'un système.



Définition : Variable d'état

Les grandeurs macroscopiques susceptibles d'être modifiées lors d'une transformation quelconque d'un système sont appelées **variables d'état** du système.

Les **variables d'état** d'un échantillon de corps pur dans une seule phase sont les suivantes :

Paramètre	Symbole	Unité S.I	autre unité	Avec quoi le mesurer ?
pression	P	pascal (Pa)	bar (avec $1\text{bar} = 10^5 \text{Pa}$)	Un manomètre
température	T	kelvin (K)	degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$	Un thermomètre
volume	V	mètre cube (m^3)	litre (L) $1 \text{L} = 10^{-3} \text{m}^3$	Mesure de distances puis calcul
quantité de matière	n	mole (mol)		On compte !
masse	m	kilogramme (kg)	gramme (g) $1 \text{g} = 10^{-3} \text{kg}$	Une balance

Définition : Intensif vs. Extensif

Les grandeurs rencontrées en thermodynamique, y compris les variables d'état, peuvent être réparties en 2 catégories :

- Grandeur **extensive** si elle dépend de la taille du système (*masse, volume, quantité de matière*) ;
- Grandeur **intensive** si elle est indépendante de la taille du système (*pression, température*).

A retenir : On peut obtenir une grandeur intensive en faisant le rapport de deux grandeurs extensives.

Définition : Grandeurs molaires et grandeurs massiques

À toute grandeur extensive A , on peut associer :

- Une **grandeur molaire** A_m définie par $A_m = \frac{A}{n}$ où n est la quantité de matière du système.
- Une **grandeur massique** a définie par : $a = \frac{A}{m}$ où m est la masse du système.

Ces grandeurs sont alors **intensives**

2.3. Equilibre thermodynamique

Définition : Equilibre thermodynamique

On dit qu'il y a **équilibre thermodynamique** (sous-entendu au sein du système et avec le milieu extérieur) lorsque les **grandeurs d'état** sont **toutes définies** et **stationnaires** et qu'il n'y a plus aucun transfert avec le milieu extérieur.

L'équilibre thermodynamique correspond à la vérification simultanée de 3 équilibres distincts :

- **Équilibre mécanique** : pression uniforme et stationnaire au sein du système et toute partie mobile est immobile : $\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0}$.
- **Équilibre thermique** : température T uniforme et stationnaire au sein du système et $T = T_{ext}$.
- **Équilibre physico-chimique** : quantités de matière stationnaire au sein du système (état final s'il y a des réactions chimiques).

2.4. Equation d'état

Définition : Equation d'état

On appelle **équation d'état** une relation vérifiée par les **variables d'état** du système à **l'équilibre**.

Dans le cas d'un échantillon de matière sous une seule phase, il s'agit d'une relation liant la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n qui peut s'écrire symboliquement :

$$f(T, P, V, n) = 0$$

3. Energie interne et capacité thermique à volume constant

3.1. Energie interne

Définition : Energie interne

L'**énergie interne** U d'un système thermodynamique est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques le constituant. Elle comprend :

- L'énergie cinétique des particules microscopiques.
- L'énergie potentielle d'interaction de ces particules.

L'énergie interne se mesure en joule (J).

L'énergie interne est une **fonction d'état** du système : $U = f(T, P, V, n)$.

Elle est **extensive** et **additive**.

Énergie du système	Énergie macroscopique E_m (Énergie mécanique)		Énergie microscopique U (Énergie interne)			
Forme d'énergie	Énergie cinétique du système macroscopique	Énergie potentielle du système macroscopique	Énergie cinétique des particules	Énergie potentielle des particules (atomes, ions, molécules,...)		
			Énergie d'agitation thermique	Énergie liée à l'état physique	Énergie chimique des particules	Énergie nucléaire
Grandeur caractéristique	Vitesse du système macroscopique	Position du système macroscopique	Température du système	Nature des liaisons physiques dans les solides, liquides et gaz	Nature des liaisons chimiques dans ces particules	Nature des liaisons dans les noyaux des atomes

Loi : 1^{ère} loi de Joule

Un système thermodynamique suit la première loi de Joule lorsque son énergie interne molaire U_m ne dépend que de la température : $U_m = U_m(T)$.

3.2. Capacité thermique à volume constant

Définition : Capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant C_V d'un système fermé relie la variation de température dT du système à la variation dU d'énergie interne, le volume V restant constant :

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

C_V s'exprime en joule par kelvin ($J.K^{-1}$). C'est une grandeur **extensive** et **additive**.

Remarque : de manière générale, on utilise la notation nommée **dérivée partielle** qui, pour une fonction de plusieurs variables, précise la variable par rapport à laquelle on dérive (ici T) et celles qui sont gardées constantes (ici V)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{cste}}$$

Méthode : Relier changement d'énergie interne et changement de température

Sur un domaine de température où la capacité thermique à volume constant C_V peut être considérée comme constante on a : $U(T) = C_V \cdot T + \text{cste}$.

Si la température varie de T_i à T_f , la variation d'énergie interne est donnée par :

$$\Delta U = U_f - U_i = C_V \cdot (T_f - T_i)$$

4. Modèles thermodynamiques de la matière

4.1. Modèle des phases gazeuses : le gaz parfait

Modèle : Hypothèses associées au modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait repose sur les hypothèses suivantes :

- Dimensions des atomes/molécules \ll distances interatomique/intermoléculaire ;
- Absence d'interaction à distance entre atomes.

4.1.1. Description à l'échelle microscopique

Définition : Propriétés de la loi de distribution des vitesses

Pour un gaz de volume V contenant N particules, à l'équilibre thermodynamique, on a :

- La distribution des vitesses est stationnaire (indépendante du temps).
- La densité moléculaire n^* ($= N/V$) est identique en tout point (système homogène).
- La répartition statistique spatiale des vitesses est **isotrope** (identique dans toutes les directions) : toutes les directions des vecteurs vitesses sont équiprobables. Cette répartition est également **homogène** (indépendante de la position).

Conséquence : Pour un fluide au repos et à l'équilibre, la moyenne des vitesses est nulle : $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$.

Définition : Vitesse quadratique moyenne

La **vitesse quadratique moyenne** des particules dans le gaz est la vitesse pertinente pour passer d'une description microscopique à une description macroscopique. Elle vaut :

$$v^* = \sqrt{\langle v_i^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$

Définition : Température cinétique d'un gaz parfait monoatomique

La température est l'image de l'agitation thermique. Pour un gaz parfait monoatomique, on définit la **température cinétique** T (en K) à partir de l'énergie cinétique moyenne $\langle \mathcal{E}_c \rangle$ des atomes du gaz parfait dont l'expression est la suivante (admis) :

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

Puisque $\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^{*2}$, on a alors :

$$v^* = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B T}{m}}$$

- v^* la vitesse quadratique moyenne ;
- m la masse des particules (pour un gaz monoatomique, des atomes)
- k_B la constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, et $k_B = R/N_A$.

Pour l'air à température ambiante, la vitesse quadratique moyenne est de l'ordre de $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Définition : Pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique (HP)

La **pression cinétique** P du gaz est la force moyenne par unité de surface due aux chocs entre les molécules et la paroi.

On peut montrer par une analyse microscopique que :

$$P = \frac{1}{3} m \cdot \frac{n \cdot N_A}{V} \cdot (v^*)^2$$

4.1.2. Description à l'échelle macroscopique**Loi : Equation d'état des gaz parfaits (Loi des gaz parfaits)**

Pour les gaz parfaits, la pression P , le volume V , la quantité de matière n et la température T du système sont reliés par la relation suivante :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ constante des gaz parfaits.

Volume molaire d'un gaz parfait V_m :

Il est identique pour tous les gaz parfaits : $V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P}$ et vaut $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et à pression ambiante.

Volume massique d'un gaz parfait v :

Il dépend de la masse molaire M du constituant du gaz : $v = V_m/M$.

Pour l'air $v_{\text{air}} = 0,8 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\rho = 1/v_{\text{air}} = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et à pression ambiante.

Définition : Énergie interne du gaz parfait monoatomique

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique s'obtient simplement à partir de l'énergie cinétique microscopique des particules :

$$U = N \cdot (\langle \mathcal{E}_c \rangle + \underbrace{\langle \mathcal{E}_{pi} \rangle}_{=0}) = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

Un gaz parfait suit toujours la **première loi de Joule**.

On admettra que l'énergie interne d'un gaz parfait **diatomique** vaut, dans les gammes de températures usuelles :

$$U_{\text{diat.}} = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

Définition : Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique

La capacité thermique à volume constant C_V d'un GP monoatomique est une constante :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \Rightarrow C_{V_m} = \frac{3}{2} \cdot R$$

Numériquement : $C_{V_m} = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

4.1.3. Du modèle du gaz parfait aux gaz réels**Résultat expérimental : Accord des gaz réels avec le modèle des gaz parfaits**

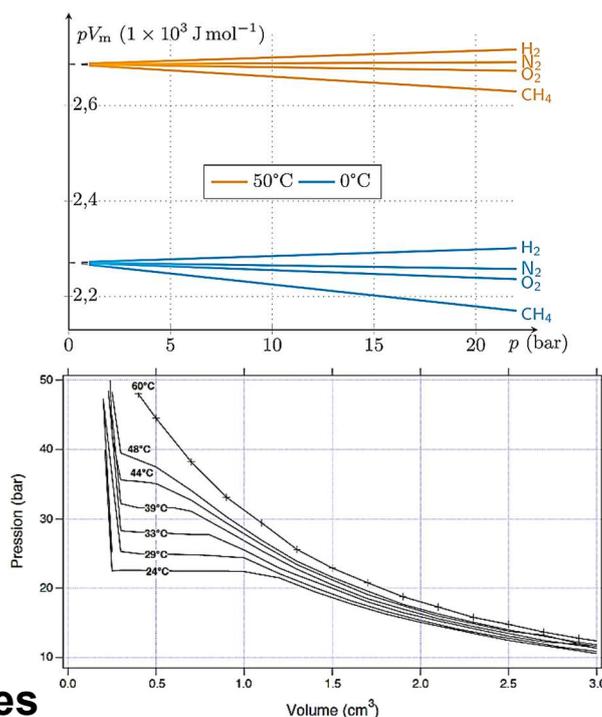
Le comportement des gaz réels tend vers celui d'un gaz parfait aux basses pressions et à température élevée. À haute pression, ils s'en écartent.

Méthode : Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait

Les courbes isothermes ($T = \text{cste}$) sur le **diagramme d'Amagat** ($P \cdot V_m = f(P)$) ci-contre permettent de visualiser l'écart au modèle du gaz parfait. (Pour un GP : $P \cdot V_m = R \cdot T$)

<https://femto-physique.fr/thermodynamique/approche-thermodynamique.php>

Les courbes isothermes sur le **diagramme de Clapeyron** ($P = f(V)$) ci-contre permettent également de visualiser l'écart au modèle du gaz parfait. (Pour un GP : $P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$)

**4.2. Modèle des phases condensées**

Une phase condensée (solide ou liquide) se distingue fortement d'un gaz par les caractères suivants :

- Elle a une masse volumique beaucoup plus importante qu'un gaz (typiquement 1 000 fois plus grande).
- Son volume diminue très peu lorsque la pression augmente : elle est **très peu compressible**.
- Son volume augmente très peu lorsque la température augmente : elle est **très peu dilatible**.

Modèle : Phase condensée

Le modèle le plus simple est la **phase condensée indilatable et incompressible** dont le volume est une constante, indépendante de la température T et de la pression P .

Son **équation d'état** s'écrit :

$$V = n \cdot V_{m,0}$$

où $V_{m,0}$ est le volume molaire qui a une valeur constante, indépendante de T et P .

Définition : Énergie interne d'une phase condensée incompressible

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible ne dépend que de la température T :

$$U_m = U_m(T)$$

Le modèle de la phase condensée incompressible suit donc la **première loi de Joule**.

La capacité thermique molaire à volume constant est donc

$$C_{V_m} = \frac{dU_m}{dT}$$

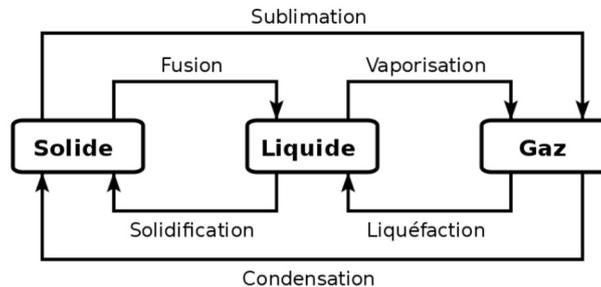
La capacité thermique **molaire** à volume constant est en générale plus grande pour les phases condensées que pour les gaz. La capacité thermique **massique** à volume constant est beaucoup plus grande pour les phases condensées que pour les gaz.

5. Corps pur diphasé en équilibre

Définition : Corps pur

Un *corps pur* est constitué d'une seule espèce chimique. Dans le cas contraire, on parle de mélange.

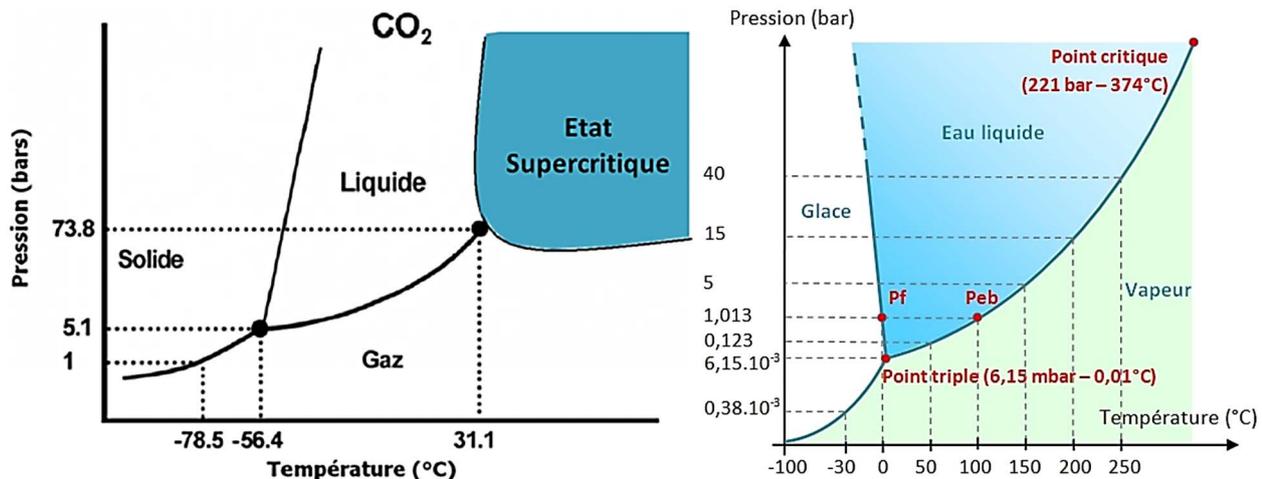
5.1. Changements d'état (rappel)



5.2. Changement de phase sur le diagramme (P, T)

Méthode : Savoir lire un diagramme (P, T)

Un diagramme pression-température représente l'état thermodynamique d'un corps pur en fonction de sa pression (en ordonnée) et sa température (en abscisse). Ce diagramme répertorie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur selon la température et la pression.



- On observe en général trois zones de stabilité :
 - solide à basse température et haute pression ;
 - gaz à haute température et basse pression ;
 - liquide à pression et température intermédiaire.
- Il y a trois courbes d'équilibre entre deux phases. Pour une température T fixée, la coexistence des deux phases n'est possible qu'à une pression P donnée et réciproquement.
- Les trois courbes sont concourantes au point triple. Le point triple est le point du diagramme (P, T) où les trois phases gaz, liquide et solide coexistent à l'équilibre.
- La courbe liquide-vapeur s'arrête au niveau du point critique. Le point critique est le point du diagramme (P, T) au-delà duquel le changement d'état liquide-gaz n'est plus visible. Au-delà de ce point, on parle de fluide hypercritique ou supercritique (au sens de « au-delà du point critique »), il n'y a plus de distinction entre gaz et liquide.

Définition : Indépendance des variables d'état pour un corps pur

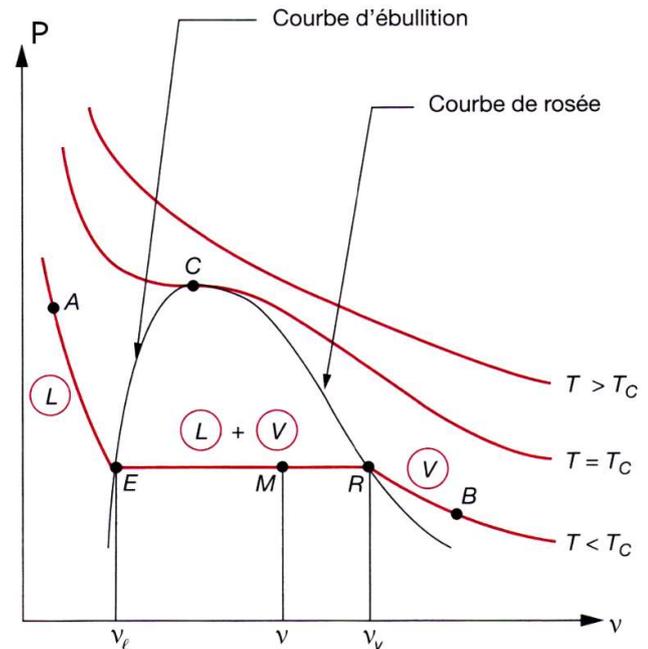
- Un corps pur **monophasé** est **divariant** : pression P et température T sont indépendants.
- Un corps pur **diphasé** est **monovariant** : pression P et température T sont liés. À pression donnée, la température de changement de phase est fixée. À température donnée, la pression de changement de phase, appelée pression de vapeur saturante dans le cas du changement liquide-vapeur, est fixée.
- Un corps pur **triphasé** possède une **variance nulle**. P et T sont fixées. Ce sont les coordonnées du point triple dans le diagramme (P, T) .

5.3. Zoom sur l'équilibre liquide-vapeur : diagramme (P, V) **Méthode : Savoir lire un diagramme (P, V) aussi appelé diagramme de Clapeyron**

Le diagramme pression-volume massique ou **diagramme de Clapeyron** représente l'état thermodynamique d'un corps pur en fonction de sa pression (en ordonnée) et son volume massique (en abscisse). Ce diagramme permet de déterminer la fraction de liquide et de vapeur du système.

On observe une courbe en cloche, appelée **courbe de saturation**. Elle est composée de deux courbes :

- la **courbe de rosée** séparant la partie vapeur sèche de la partie liquide + vapeur. C'est la courbe où apparaissent les premières gouttes (de rosée).
- la **courbe d'ébullition** séparant la partie liquide sèche de la partie liquide + vapeur. C'est la courbe où apparaissent les premières bulles.
- Les deux courbes se rejoignent au **point critique**.

**Définition : Pression de vapeur saturante**

La pression d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur à la température T , notée $P_s(T)$ est appelée **pression de vapeur saturante**.

Cette pression indépendante des proportions respectives des deux phases liquides et vapeur.

C'est la pression maximale que peut atteindre la vapeur à une température T donnée. Au-delà, la vapeur se liquéfie. C'est également la pression minimale que peut atteindre le liquide à une température T donnée. En deçà, le liquide se vaporise.

Définition : Titres massiques

On appelle **titre massique en vapeur**, noté $x(v)$, le rapport de la masse de la phase vapeur $m(v)$ sur la masse totale du système :

$$x(v) = \frac{m(v)}{m(l) + m(v)}$$

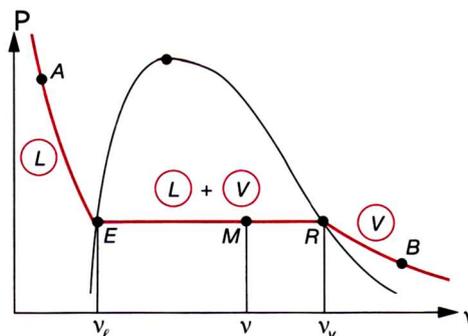
De même, on appelle **titre massique en liquide**, noté $x(l)$, le rapport de la masse de la phase liquide $m(l)$ sur la masse totale du système :

$$x(l) = \frac{m(l)}{m(l) + m(v)}$$

Théorème : Théorème des moments pour le diagramme de Clapeyron

$$x_{(l)} = \frac{MR}{ER} = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$$

$$x_{(v)} = \frac{EM}{ER} = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$



AU PROGRAMME

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Échelles microscopique, mésoscopique, et macroscopique. Libre parcours moyen.	Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.	
État microscopique et état macroscopique.	Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.	
Système thermodynamique.	Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.	
État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression. Pression, température, volume, équation d'état. Grandeur extensive, grandeur intensive. Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique. Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température. Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.	
Distribution des vitesses moléculaires d'un gaz (homogénéité et isotropie). Vitesse quadratique moyenne. Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique : $E_c = 3/2kT$.	Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.	
Énergie interne d'un système. Capacité thermique à volume constant dans le cas du gaz parfait.	Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température. Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.	
Du gaz réel au gaz parfait.	Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.	
Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable.	Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.	
Approximation des phases condensées peu compressibles et peu dilatables.	Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.	
Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P,T). Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,v), titre en vapeur.	Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T). Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression. Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v). Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v).	