

Chap I : Description d'un système à l'équilibre

Introduction : Ce premier chapitre a pour objectif de poser les bases de la thermodynamique. Après avoir décrit « les systèmes » de la thermodynamique, nous définirons les grandeurs caractéristiques du modèle du gaz parfait (pression et température cinétique, équation d'état, énergie interne...). Par la suite, nous exprimerons les variations d'énergie interne des phases condensées (solide, liquide) puis des systèmes subissant des « changements d'état » (ou transitions de phases).

I : Description d'un système

1) Corps pur

Un corps pur est composé d'un seul type d'entité chimique. Un corps pur peut-être simple (ex. : S ; H_2 ou O_2) ou composé (ex. : H_2O ; NH_3 ou CO_2). Il est caractérisé par une formule chimique et possède des propriétés physico-chimiques spécifiques (ex. : température de fusion, d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction...).

En milieu naturel, la matière est composée de différents corps purs. Par des méthodes de séparations, on peut « isoler » un corps pur, ce qui revient à faire en sorte que tout corps étranger est infiniment dilué.

2) Phases d'un corps pur

Tout corps pur peut exister sous trois phases : solide (s), liquide (l) ou gaz (g). Les phases solides et liquides ont une masse volumique très supérieure à celle des gaz (environ 1000 fois). Les solides et liquides sont des **phases condensées**.

Masse volumique de l'eau (liquide) : $\mu(\text{eau})_l = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse volumique de l'aluminium (solide) : $\mu(\text{Al})_s = 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Corps composés :

Masse volumique du granit : $\mu(\text{granit}) = 5,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Masse volumique de la Terre : $\mu(\text{Terre}) = \frac{M_T}{V_T} = \frac{3 \cdot M_T}{4 \cdot \pi \cdot R_T^3} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Déterminons la masse volumique de l'air $\mu(\text{air})$ à température ambiante, sous une pression de 1,0 bar (c.à.d. environ la pression atmosphérique) en supposant qu'il soit assimilable à un gaz parfait et soit composé de N_2 (80 %) et de O_2 (20 %). On note $M(\text{air})$ la masse molaire de l'air :

$$M(\text{air}) = 0,80 \cdot M(N_2) + 0,20 \cdot M(O_2) = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec $M(N_2) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(O_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits :

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

avec n nombre de moles de gaz parfait occupant le volume V à la température T :

$$n = \frac{m}{M(\text{air})}$$

Soit :

$$p \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M(\text{air})}$$

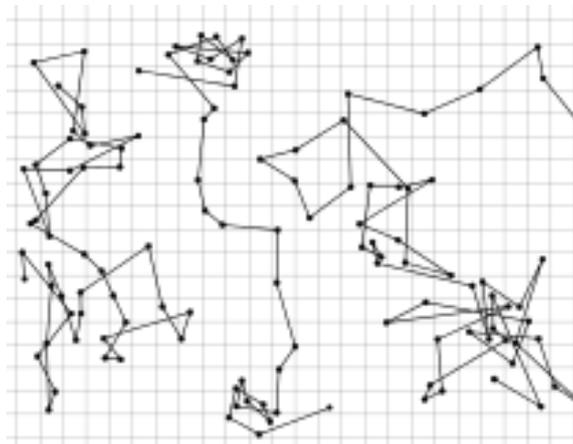
La masse volumique de l'air est donnée par :

$$\mu(\text{air}) = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot M(\text{air})}{R \cdot T}$$

A.N. : dans les unités S.I. : $p = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, constante des gaz parfaits $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Avec $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$: $\mu(\text{air}) = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On vérifie que la masse volumique de l'air est environ 1000 fois inférieure à celle des liquides et solides. Connaissant la masse volumique de l'air, nous pouvons déterminer la masse d'air présente dans la classe. En considérant que le volume de la classe est $V_{\text{classe}} = 4 \times 10 \times 15 = 6,0 \cdot 10^2 \text{ m}^3$, la masse d'air est $m_{\text{air}} = \mu(\text{air}) \cdot V_{\text{classe}} = 7,2 \cdot 10^2 \text{ kg}$. En ordre de grandeur, il y a quelques centaines de kilogrammes d'air dans une classe.

3) Agitation thermique

En 1827, à l'aide d'un microscope, le botaniste Robert Brown observe l'agitation de petites particules dans le fluide situé à l'intérieur de grains de pollen (désormais appelé « mouvement brownien »). Ses observations s'effectuent aux limites de performances du microscope et beaucoup de scientifiques à l'époque contestent les observations de Robert Brown. En 1905, Albert Einstein interprète le mouvement brownien comme étant le résultat de l'agitation thermique dans la matière. Quelques années plus tard, le physicien Jean Perrin observe le mouvement brownien de macromolécules (diamètre de l'ordre de $1 \mu\text{m}$) dans un liquide. La trajectoire d'une molécule est une succession de segments de droites. A chaque collision, la molécule change de direction de manière aléatoire...



Extrait publication de J. Perrin

A l'échelle microscopique, les atomes et molécules sont continuellement en agitation dans la matière. Ceci est vérifié quelle que soit la phase du système (solide, liquide ou gaz). Dans les solides, les particules vibrent autour d'une position moyenne. Dans les liquides et les gaz (c.à.d. dans les états fluides), les particules sont libres de se déplacer. Entre deux collisions, chaque particule décrit une trajectoire rectiligne... c'est le mouvement brownien décrit ci-dessus.

L'agitation thermique augmente avec la température. Pour freiner ce phénomène, il faut baisser la température du système. Dans la limite $T(K) \rightarrow 0$, la matière est figée.

A température ambiante, dans l'air, la durée moyenne entre deux chocs successifs d'une même molécule est de l'ordre de 10^{-10} s . Ceci implique qu'en moyenne, chaque molécule d'air subit environ 10 milliards de collisions par seconde...résultat imposant qui résulte d'une très forte densité particulaire. A partir de l'équation d'état des gaz parfait, déterminons le nombre de particules par unité de volume (c.à.d. la densité particulaire) dans l'air à température ambiante sous une pression de 1,0 bar :

Pour une mole :

$$p \cdot V_{\text{mol}} = R \cdot T$$

Le volume molaire de l'air est donc :

$$V_{\text{mol}} = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{8,3 \cdot 293}{1,0 \cdot 10^5} = 0,024 \text{ m}^3 = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ainsi, une mole d'air occupe un volume $V_{mol} = 24 \text{ L}$. Il y a donc environ 40 moles d'air par mètre cube dans les conditions usuelles. Sachant que dans une mole d'air, il y a $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ molécules (avec \mathcal{N}_A nombre d'Avogadro) on en déduit que la densité particulaire est :

$$n^* = \frac{\mathcal{N}_A}{V_{mol}} = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ part/m}^3 = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ part/mm}^3$$

Le volume moyen occupé par une molécule est :

$$V_1 = \frac{1}{n^*} = 4,0 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3/\text{part}$$

Si on suppose que chaque molécule occupe un volume cubique $V_1 = a^3$, la distance moyenne intermoléculaire est :

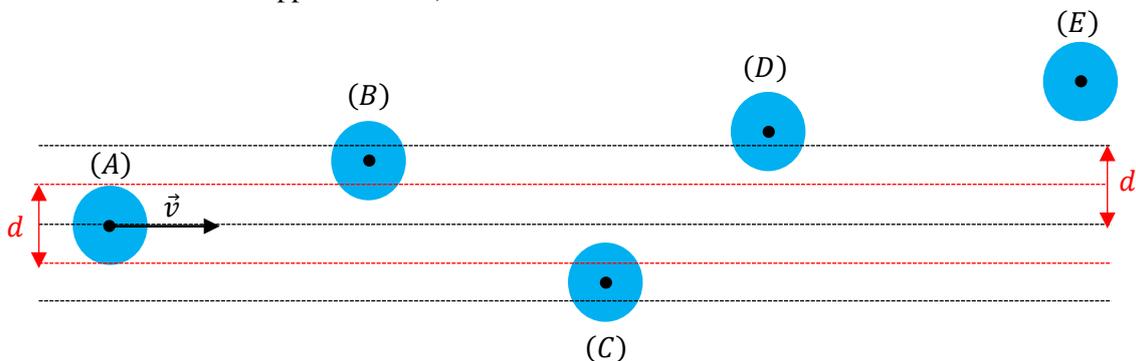
$$a = (V_1)^{\frac{1}{3}} = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,4 \text{ nm}$$

En ordre de grandeur, cette distance moyenne intermoléculaire est environ 10 fois supérieure au diamètre d'une molécule. Toutes ces données permettent de mieux imaginer la réalité microscopique des gaz. Déterminons maintenant le libre parcours moyen d'une molécule.

4) Libre parcours moyen

On appelle libre parcours moyen, noté l , la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions successives dans un état fluide (c.à.d. liquide ou gaz). Ordre de grandeur : dans les conditions usuelles, dans un gaz : $l \sim 10^{-7} \text{ m}$ et dans un liquide $l \sim 10^{-10} \text{ m}$.

Déterminons l'ordre de grandeur du libre parcours moyen dans un gaz. Pour cela, considérons une molécule (A) assimilée à une sphère de diamètre d se déplaçant à la vitesse \vec{v} dans un gaz (où toutes les autres molécules seront supposées fixes) :



On constate que la molécule (A) percuterait (B) et (C) mais pas (D) et (E). En généralisant, la molécule (A) est susceptible de percuter toutes les molécules dont le centre est compris dans un disque de rayon $r = d$. Avec une densité particulaire $n^* = \frac{\mathcal{N}_A}{V_{mol}} = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ part/m}^3$, le libre parcours moyen est donné par :

$$\pi \cdot d^2 \cdot l \cdot n^* = 1$$

Soit :

$$l = \frac{1}{n^* \cdot \pi \cdot d^2}$$

A.N. : Dans les conditions usuelles, la densité particulaire est : $n^* = \frac{\mathcal{N}_A}{V_{mol}} = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ part/m}^3$, en supposant que le diamètre d'une molécule est $d = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ on établit que dans un gaz, le libre parcours moyen est de l'ordre de 10^{-7} m , ce qui est conforme avec l'ordre de grandeur donné ci-dessus.

Synthèse : ordre de grandeur

Dans les conditions usuelles, dans l'air assimilé à un gaz parfait :

Volume molaire	$V_{mol} = 24 \text{ L. mol}^{-1}$
Densité particulaire	$n^* \sim 10^{16} \text{ part/mm}^3$
Diamètre d'une molécule	$d \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Distance moyenne intermoléculaire	$a \sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ (c.à.d. environ $10 \cdot d$)
Libre parcours moyen	$l \sim 10^{-7} \text{ m}$ dans un gaz $l \sim 10^{-10} \text{ m}$ dans un liquide

5) Les échelles de la thermodynamique

L'échelle **macroscopique** est l'échelle de l'observateur, typiquement de l'ordre du mètre. A l'échelle macroscopique, la matière (solide, liquide ou gaz) est continue. L'échelle **microscopique** est l'échelle des atomes et molécules... A cette échelle, la matière est discontinue.

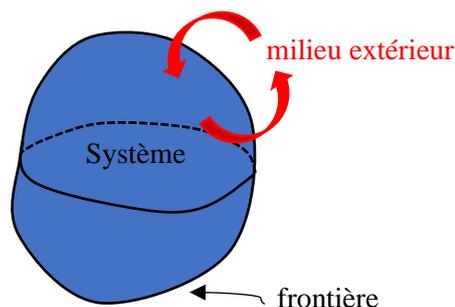
Comme nous l'avons vu ci-dessus, dans les conditions usuelles, dans un millimètre cube de d'air, il y a environ 10^{16} molécules. Si, dans un monde idéal, nous connaissons la position et la vitesse de chacune de ces molécules, il faudrait manipuler $6 \cdot 10^{16}$ données (3 pour la position et 3 pour la vitesse de chacune des molécules) pour décrire le comportement d'un millimètre cube de d'air... et ça, même le meilleur ordinateur au monde ne pourrait le faire ! Ceci implique qu'il est tout à fait vain d'espérer décrire de manière déterministe le comportement d'un gaz. A l'échelle microscopique, le mouvement des particules est décrit par des lois probabilistes. Les grandeurs macroscopiques que nous définirons (température, pression, énergie interne...) résultent de phénomènes microscopiques décrits par des lois probabilistes. Ces grandeurs sont des grandeurs moyennées définies à l'échelle mésoscopique.

L'échelle **mésoscopique** est une échelle intermédiaire. L'échelle mésoscopique est très petite (au sens différentiel du terme) devant l'échelle du système (échelle macroscopique) et très grande devant l'échelle microscopique, suffisamment grande pour que l'on puisse y définir des grandeurs moyennées.

6) Quelques définitions

-a- Système thermodynamique

Un système est défini par une frontière Σ (matérielle ou non) qui le délimite du milieu extérieur. Cette frontière (qui définit un volume) est une surface fermée :



On dit qu'un système est **ouvert** s'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. Un système est **fermé** s'il peut échanger de l'énergie (mais pas de matière) avec le milieu extérieur. Un système est **isolé** s'il ne peut effectuer aucun échange avec le milieu extérieur.

-b- Variables d'état d'un système

Les variables d'état d'un système sont les grandeurs thermodynamiques macroscopiques nécessaires et suffisantes pour décrire le système. Ces grandeurs sont définies par l'expérience....

Exemples :

- variables d'état d'un système masse-ressort de constante de raideur k et de longueur à vide l_0 : masse m , longueur du ressort $l(t)$.
- variables d'état d'un système composé de n moles de gaz parfait : la pression p , le volume V et la température T .

-c- Fonction et équation d'état d'un système

Une fonction d'état est une fonction des variables d'état. Considérons un système dont les variables d'état sont la pression p , le volume V et la température T . La fonction $f(p, V, T)$ est une fonction d'état.

Exemple : l'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction d'état car elle dépend de la température T du gaz qui est une variable d'état : $U_{GPM} = \frac{3}{2}n.R.T$

Une équation d'état est une équation qui lie des variables d'état du système. Exemple : l'équation d'état des gaz parfaits : $p.V = n.R.T$.

-d- Grandeurs extensive et intensive

Une grandeur thermodynamique est **extensive** si l'addition a un sens pour elle.

Exemple : la masse, l'énergie, la quantité de mouvement sont des grandeurs extensives. Une grandeur qui n'est pas extensive est dite **intensive**. Exemple : la température, la pression...

Rq : S'il y a un doute sur le caractère extensif d'une grandeur, il est bon de savoir que l'on peut définir une densité volumique (ou massique) de toute grandeur extensive. Exemples : masse volumique, volume massique, densité volumique d'énergie....

-e- Equilibre thermodynamique

On considère qu'un système est à l'équilibre thermodynamique si toutes les variables d'état du système sont définies et constantes au cours du temps. Ceci suppose que le système soit :

- à l'équilibre mécanique (repos macroscopique dans le référentiel d'étude).
- à l'équilibre thermique (la température dans le système est uniforme et constante, égale à la température à la frontière du système).

II : Théorie cinétique du gaz parfait

1) Présentation

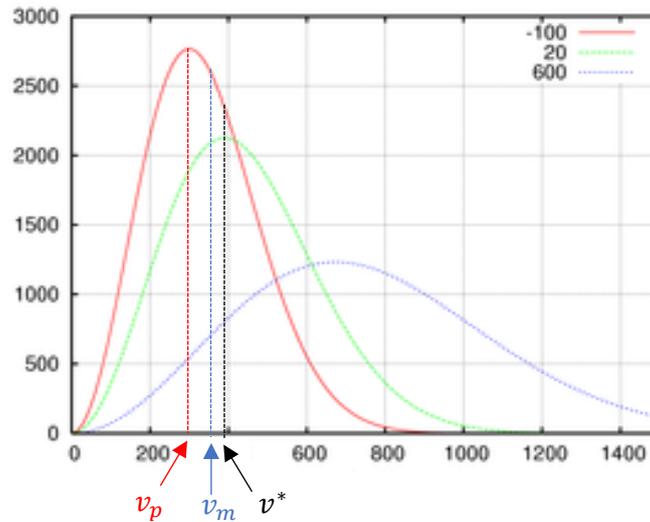
Notre objectif est d'établir l'équation d'état des gaz parfaits ainsi que ses grandeurs caractéristiques (température et pression cinétique, énergie interne...). Pour cela, nous allons procéder à une description microscopique d'un gaz composé de N molécules à l'équilibre thermodynamique dans le référentiel d'étude. En préambule, définissons la loi de distribution des vitesses de ces molécules.

2) Loi de distribution des vitesses

Par définition, le fait que le gaz soit à l'équilibre thermodynamique, il est au repos macroscopique dans le référentiel d'étude. Cependant, du fait de l'agitation thermique, les différentes molécules de ce gaz sont en mouvement. On note $\vec{v}(t)$ la vitesse de translation d'une molécule à l'instant t et $v = \|\vec{v}(t)\|$ sa norme.

La loi de distribution des vitesses, notée $f(v)$ représente la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse de norme v :

Loi de distribution des vitesses de molécules de dioxygène à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.



On constate que la loi distribution des vitesses dépend de la température. Par définition, cette fonction est normée :

$$\int_0^{\infty} f(v) \cdot dv = 1$$

A une température T donnée, on note v_p la vitesse la plus probable, v_m la vitesse moyenne et v^* la vitesse quadratique moyenne (cf graphique ci-dessus) :

- La vitesse la plus probable correspond au maximum de la fonction $f(v)$.
- La vitesse moyenne est définie par :

$$v_m = \langle v \rangle = \int_0^{\infty} f(v) \cdot v \cdot dv$$

- La vitesse quadratique moyenne est la racine carrée de la valeur moyenne de v^2 :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Avec :

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} f(v) \cdot v^2 \cdot dv$$

3) Les hypothèses du gaz parfait

Considérons N molécules de gaz parfait au repos macroscopique dans le référentiel d'étude. Le fait que le gaz soit au repos implique que le vecteur vitesse moyen de translation des molécules est nul :

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{0}$$

Attention : $\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{0}$ mais $\langle v \rangle \neq 0$.

On assimile les molécules à des sphères rigide de diamètre d . Dans cette étude, nous ferons l'hypothèse que la distance moyenne intermoléculaire (notée a) est très grande devant le diamètre des molécules :

$$a \gg d$$

Ceci nous permet de négliger les interactions entre les molécules ($E_{\text{pint}}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$).

Pour établir l'expression de la pression cinétique dans un gaz parfait, nous ferons l'hypothèse que toutes les molécules se déplacent à la vitesse quadratique moyenne v^* et nous supposons que l'espace est isotrope, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de direction privilégiée dans le gaz. Ainsi, dans le repère de coordonnées cartésiennes (O, X, Y, Z) nous supposons que :

- 1/3 des molécules se déplacent dans la direction de l'axe $X'X$
- 1/3 des molécules se déplacent dans la direction de l'axe $Y'Y$
- 1/3 des molécules se déplacent dans la direction de l'axe $Z'Z$

Pour une direction donnée (exemple $X'X$), nous supposons que la moitié des molécules vont dans le sens du vecteur \vec{u}_x et l'autre dans le sens de $-\vec{u}_x$. Ceci implique que dans le gaz parfait, 1/6^{ème} des molécules se déplacent dans le sens du vecteur \vec{u}_x . Ces hypothèses étant posées, établissons l'expression de la pression cinétique dans un gaz parfait.

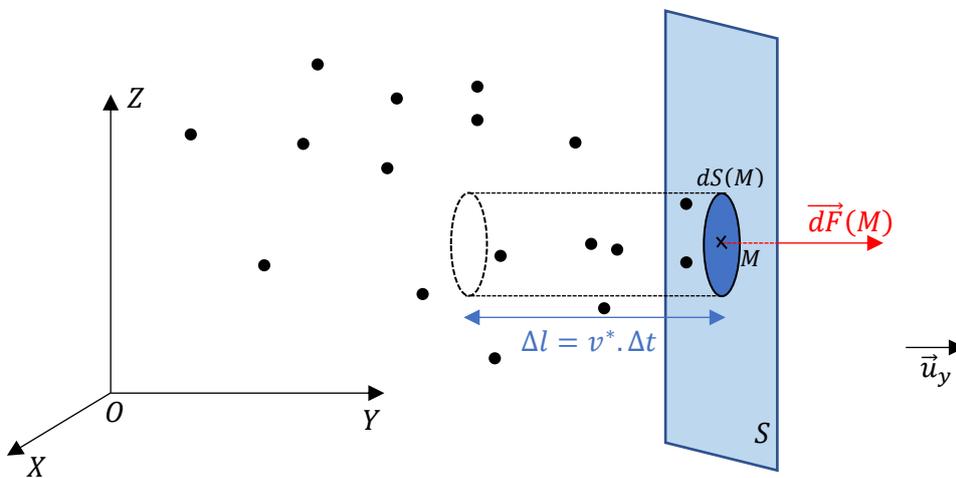
4) Pression cinétique

Considérons n moles de gaz parfait occupant un volume V . Soit M un point quelconque situé à la surface S de contact avec le gaz parfait et $dS(M)$ une surface élémentaire définie au voisinage de M . Le fait que les molécules soient en agitation, le choc des molécules contre la surface $dS(M)$ exerce une force $\vec{dF}(M)$ sur cette surface. On note $dF(M) = \|\vec{dF}(M)\|$. La pression cinétique est définie par le rapport :

$$p(M) = \frac{dF(M)}{dS(M)}$$

Par définition, la pression cinétique est positive : $p \geq 0$ (dans le vide, la pression cinétique est nulle).

On note N le nombre de molécules dans le gaz ($N = n \cdot N_A$) et $n^* = \frac{N}{V} = \frac{N_A}{v_{mol}}$ la densité particulaire.



Pendant un intervalle de temps Δt , 1/6^{ème} des molécules comprises dans le volume $dV(M)$ frappent la surface $dS(M)$:

$$dV(M) = \Delta l \cdot dS(M) = v^* \cdot \Delta t \cdot dS(M)$$

On en déduit que pendant cet intervalle de temps, il y a dN collisions contre la surface $dS(M)$:

$$dN = \frac{n^* \cdot dV(M)}{6} = \frac{n^* \cdot v^* \cdot \Delta t \cdot dS(M)}{6}$$

Au cours d'un choc, la variation de quantité de mouvement d'une molécule est : $\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i$. On note m la masse d'une molécule. En supposant que le choc soit élastique : $\vec{p}_f = -\vec{p}_i$.

Avec :

$$\begin{aligned}\vec{p}_i &= m \cdot v^* \cdot \vec{u}_y \\ \vec{p}_f &= -m \cdot v^* \cdot \vec{u}_y\end{aligned}$$

Soit :

$$\Delta\vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = -2 \cdot m \cdot v^* \cdot \vec{u}_y$$

Appliquons le principe fondamental de la dynamique à une molécule pendant la collision :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}_{dS(M) \rightarrow 1}$$

Rq. : L'intensité des forces de contact pendant la collision est très intense...quelles que soient les autres forces éventuelles s'exerçant sur la molécule, il est possible de les négliger devant la force de contact (c'est une des raisons pour lesquelles nous n'avons pas insisté sur le caractère plus ou moins galiléen du référentiel d'étude).

On en déduit que la variation de quantité de mouvement d'une molécule est :

$$\Delta\vec{p} = \int_i^f d\vec{p} = \int_i^f \vec{F}_{dS(M) \rightarrow 1} \cdot dt = -2 \cdot m \cdot v^* \cdot \vec{u}_y$$

Pendant l'intervalle de temps Δt , la variation de quantité de mouvement des dN molécules qui frappent la surface $dS(M)$ est :

$$(\Delta\vec{p})_{dN} = \int_t^{t+\Delta t} \overline{d\vec{F}}_{dS(M) \rightarrow dN} \cdot dt = -2 \cdot dN \cdot m \cdot v^* \cdot \vec{u}_y$$

Pour un intervalle de temps Δt « suffisamment long » (à l'échelle mésoscopique, $\Delta t \sim 10^{-6}$ s) on peut poser que :

$$\int_t^{t+\Delta t} \overline{d\vec{F}}_{dS(M) \rightarrow dN} \cdot dt = \overline{d\vec{F}}_{dS(M) \rightarrow dN} \cdot \Delta t$$

En explicitant, on établit que :

$$\overline{d\vec{F}}_{dS(M) \rightarrow dN} \cdot \Delta t = -2 \cdot dN \cdot m \cdot v^* \cdot \vec{u}_y$$

On suppose que la surface de contact est indéformable. On peut poser que :

$$\overline{d\vec{F}}_{dS(M) \rightarrow dN} = -\overline{d\vec{F}}_{dN \rightarrow dS(M)} = -\overline{d\vec{F}}(M)$$

On en déduit que :

$$\overline{d\vec{F}}(M) = \frac{2 \cdot dN \cdot m \cdot v^* \cdot \vec{u}_y}{\Delta t}$$

Avec :

$$dN = \frac{n^* \cdot v^* \cdot \Delta t \cdot dS(M)}{6}$$

$$\overline{d\vec{F}}(M) = \frac{m \cdot n^* \cdot v^{*2} \cdot dS(M) \cdot \vec{u}_y}{3} = dF(M) \cdot \vec{u}_y$$

Sachant que la pression cinétique est définie par :

$$p(M) = \frac{dF(M)}{dS(M)}$$

On établit l'expression de la pression cinétique dans un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique :

$$p(M) = \frac{m \cdot n^* \cdot v^{*2}}{3}$$

Avec m masse d'une molécule, $n^* = \frac{N}{V} = \frac{N_A}{V_{mol}}$ densité particulaire et $v^{*2} = \langle v^2 \rangle$ vitesse quadratique moyenne au carré.

Dans les unités du système international, la pression cinétique s'exprime en Pascal (symbole Pa). On peut noter que la pression cinétique est indépendante du point M . Cette expression que nous avons établie au niveau de la surface de contact avec le gaz est vérifiée en tout point M du gaz : $p(M) = p$.

5) Energie cinétique moyenne de translation et température cinétique

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule est :

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle$$

On note k_B la constante de Boltzmann. La constante de Boltzmann est une des 4 constantes fondamentales (avec G la constante gravitationnelle, c la célérité de la lumière dans le vide et h la constante de Planck).

Dans les unités du système international : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. La constante de Boltzmann est liée à la constante des gaz parfait par le nombre d'Avogadro :

$$R = N_A \cdot k_B = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A l'équilibre thermodynamique, la température cinétique d'un gaz parfait (notée T) est donnée par le théorème d'équipartition :

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Rq. : le théorème d'équipartition attribue $(1/2) \cdot k_B \cdot T$ par terme quadratique de l'énergie. En coordonnées cartésiennes :

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \cdot (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = 3 \cdot \left(\frac{1}{2} k_B \cdot T \right) = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Dans la limite de validité du modèle du gaz parfait, la température cinétique s'identifie à la température thermodynamique (ou absolue) :

$$T(K) = 273,15 + t(^{\circ}C)$$

Dans les unités du système international, l'unité de température cinétique est le Kelvin (symbole K). Par définition : $T(K) \geq 0$. Cependant, le troisième principe de la thermodynamique postule que la température cinétique est strictement positive : $T(K) > 0$.

Le théorème d'équipartition établit le lien entre la température cinétique et l'agitation dans le gaz parfait : plus il y a d'agitation thermique dans le gaz, plus la température cinétique est élevée.

6) Vitesse quadratique moyenne

Sachant que la vitesse quadratique moyenne est définie par :

$$v^{*2} = \langle v^2 \rangle$$

On peut noter que :

$$\frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \cdot v^{*2} = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

On peut alors exprimer la vitesse quadratique moyenne en fonction de la température T :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m}}$$

Si on note $M = \mathcal{N}_A \cdot m$ la masse molaire du gaz du gaz, sachant que $R = \mathcal{N}_A \cdot k_B$ on établit que :

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

A.N. : Calculer la vitesse quadratique moyenne de molécule de dihydrogène ($M(H_2) = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et de molécule de dioxygène ($M(O_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$) :

$$v^*(H_2) = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M(H_2)}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 300}{2,0 \cdot 10^{-3}}} = 1,9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v^*(O_2) = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M(O_2)}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} = 0,48 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

On peut noter que $v^*(H_2) > v^*(O_2)$. Le dihydrogène se « libère » plus facilement que le dioxygène de l'attraction terrestre. C'est une des raisons pour laquelle il y a peu de dihydrogène dans l'atmosphère terrestre.

7) Equation d'état des gaz parfaits

Sachant qu'à l'équilibre thermodynamique, la pression cinétique dans le gaz est donnée par :

$$p = \frac{m \cdot n^* \cdot v^{*2}}{3}$$

Sachant que :

$$\frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \cdot v^{*2} = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Exprimons la pression p en fonction de la température T :

$$p = \frac{n^*}{3} (m \cdot v^{*2}) = \frac{n^*}{3} (3 \cdot k_B \cdot T) = n^* \cdot k_B \cdot T = \frac{n \cdot \mathcal{N}_A \cdot k_B \cdot T}{V}$$

avec $n^* = \frac{N}{V} = \frac{n \cdot \mathcal{N}_A}{V}$; Sachant que $\mathcal{N}_A \cdot k_B = R$ on établit l'équation d'état des gaz parfaits :

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

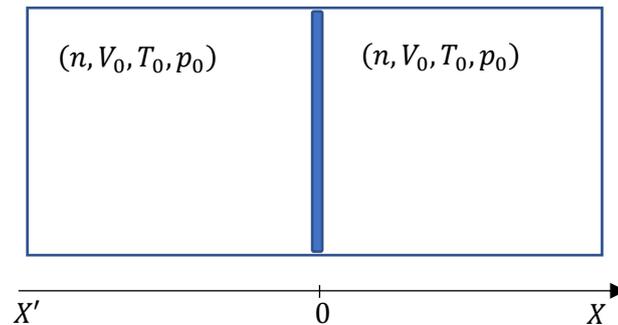
Avec n nombre de moles de gaz parfait, V volume (exprimé en m^3 dans les unités S.I.) occupé par les n moles de gaz parfait, $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ constante des gaz parfaits, p pression (exprimée en Pascal dans les unités S.I.) et T température absolue (exprimée en Kelvin dans le S.I.).

8) Exercice

On place dans deux compartiments d'une enceinte la même quantité n de gaz parfait. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section $S = 200 \text{ cm}^2$. Initialement, les deux gaz ont même température $T_0 = 300 \text{ K}$, même volume $V_0 = 10,0 \text{ L}$ et même pression $p_0 = 10,0 \text{ bar}$, et le piston est au centre de l'enceinte, à l'abscisse $x = 0$.

1) Calculer la quantité de matière n de gaz dans chacun des compartiments.

2) On élève la température du gaz du compartiment de gauche jusqu'à $T_F = 350 \text{ K}$, tout en maintenant la température du compartiment de droite à T_0 . Calculer l'abscisse x du piston une fois le nouvel état d'équilibre atteint.

**Corrigé :**

1) En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits : $p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0$ donc :

$$n = \frac{p_0 \cdot V_0}{R \cdot T_0}$$

A.N. : $n = \frac{10,0 \cdot 10^5 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300} = 4,01 \text{ moles}$

2) Chacun des gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre. Soit $E_g(V_{Fg}, p_{Fg}, T_F)$ et $E_d(V_{Fd}, p_{Fd}, T_0)$ l'état thermodynamique du gaz dans le compartiment de gauche et dans le compartiment de droite dans ce nouvel état d'équilibre. A l'équilibre, la cloison séparatrice est fixe. Ceci implique que la somme des forces qui s'exercent sur cette cloison est nulle et donc que la pression à gauche est égale à la pression à droite de la cloison :

$$p_{Fg} = p_{Fd} = p_F$$

Appliquons l'équation d'état des gaz parfait à chacun de ces gaz :

- Compartiment de gauche : $p_F \cdot V_{Fg} = n \cdot R \cdot T_F$ (1)

- Compartiment de droite : $p_F \cdot V_{Fd} = n \cdot R \cdot T_0$ (2)

Sachant que $V_{Fg} + V_{Fd} = 2 \cdot V_0$ sommons ces deux relations :

$$p_F \cdot (V_{Fg} + V_{Fd}) = n \cdot R \cdot (T_0 + T_F) = 2 \cdot p_F \cdot V_0$$

On établit l'expression de la pression finale :

$$p_F = \frac{n \cdot R \cdot (T_0 + T_F)}{2 \cdot V_0}$$

En explicitant dans la relation (1) :

$$\frac{n \cdot R \cdot (T_0 + T_F) \cdot V_{Fg}}{2 \cdot V_0} = n \cdot R \cdot T_F$$

$$V_{Fg} = \left(\frac{2 \cdot T_F}{T_0 + T_F} \right) \cdot V_0$$

Posons $V_{Fg} = S \cdot (l_0 + x)$ et $V_0 = S \cdot l_0$ nous établissons l'expression :

$$S \cdot (l_0 + x) = \left(\frac{2 \cdot T_F}{T_0 + T_F} \right) \cdot S \cdot l_0$$

Soit :

$$x = \left(\frac{T_F - T_0}{T_F + T_0} \right) \cdot l_0$$

A.N. : $x = 3,84 \text{ cm}$

9) Energie interne

-a- Définition

On note U l'énergie interne d'un système définie comme étant l'énergie mécanique totale du système, définie à l'échelle microscopique dans son référentiel barycentrique (référentiel en translation par rapport à un référentiel galiléen, dont l'origine est placée au barycentre (ou centre de gravité) du système). Déterminons l'énergie interne de N atomes de gaz parfait (exemple : Ne ou Ar) notée U_{GPM} ainsi que l'énergie interne de N molécules de gaz parfait diatomique (exemple : O_2 ou N_2) notée U_{GPD} .

-b- Energie interne d'un gaz parfait monoatomique

Dans un gaz parfait monoatomique, nous négligeons les interactions entre les atomes (hypothèse $a \gg d$) donc l'énergie potentielle d'interaction interatomique est nulle ($E_{\text{pint}}(r) = 0$). L'énergie mécanique totale du gaz parfait monoatomique est égale à l'énergie cinétique de translation des atomes :

$$U_{GPM} = E_{C,trans} = N \cdot \langle E_C \rangle$$

En explicitant :

$$U_{GPM} = N \cdot \left(\frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle \right) = N \cdot \left(\frac{3}{2} k_B \cdot T \right)$$

En posant que : $N = n \cdot \mathcal{N}_A$ et que $\mathcal{N}_A \cdot k_B = R$, on établit que :

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

-c- Energie interne d'un gaz parfait diatomique

Là encore, dans l'hypothèse que $a \gg d$, nous négligerons l'énergie potentielle d'interaction intermoléculaire dans le gaz. Dans un gaz parfait diatomique, l'énergie interne change d'expression en fonction de la température :

- A basses températures : l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est égale à l'énergie cinétique de translation des molécules. L'énergie interne est alors égale à celle d'un gaz parfait monoatomique :

$$U_{GPD} = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T$$

- A température ambiante (c.à.d. au voisinage de 300 K), à l'énergie cinétique de translation, il faut rajouter l'énergie cinétique de rotation des molécules :

$$U_{GPD} = E_{C,trans} + E_{C,rot}$$

En appliquant le théorème d'équipartition, on montre que $E_{C,rot} = n \cdot R \cdot T$

En effet, il suffit d'expliciter l'énergie cinétique en coordonnées sphériques pour établir que :

$$E_{C,rot}(1 \text{ molécule}) = \frac{1}{2} m \langle v_{rot}^2 \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \left((r \cdot \dot{\theta})^2 + (r \cdot \sin \theta \cdot \dot{\varphi})^2 \right) = 2 \cdot \left(\left(\frac{1}{2} k_B \cdot T \right) \right) = k_B \cdot T$$

Donc pour N molécules : $E_{C,rot} = N \cdot k_B \cdot T = n \cdot R \cdot T$. On en déduit qu'à température ambiante, l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est :

$$U_{GPD} = \frac{5}{2} n \cdot R \cdot T$$

- A haute température (pour $T > 1000 \text{ K}$), l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est la somme des énergies cinétiques de translation, de rotation et de l'énergie mécanique de vibration :

$$U_{GPD} = E_{C,trans} + E_{C,rot} + E_{m,vib}$$

Là encore, en appliquant le théorème d'équipartition, on montre que $E_{m,vib} = n \cdot R \cdot T$. En effet, en assimilant la molécule oscillante à un oscillateur harmonique, son énergie mécanique est la somme de l'énergie cinétique de vibration et de l'énergie potentielle élastique :

$$E_{m,vib} (1 \text{ molécule}) = \frac{1}{2} m \langle \dot{r}^2 \rangle + \frac{1}{2} k \langle r^2 \rangle = 2 \cdot \left(\frac{1}{2} k_B \cdot T \right) = k_B \cdot T$$

On vérifie que $E_{m,vib} = N \cdot k_B \cdot T = n \cdot R \cdot T$. On en déduit qu'à haute température, l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est :

$$U_{GPD} = \frac{7}{2} n \cdot R \cdot T$$

On constate que l'énergie interne d'un gaz parfait mono ou diatomique ne dépend que de la température T . Ceci est une des propriétés des gaz parfaits et constitue la première loi de Joule :

$$U_{GP} = f(T)$$

Exprimons l'énergie interne des gaz parfaits en fonction de leur capacité thermique à volume constant.

10) Capacité thermique à volume constant

Considérons un système quelconque dont l'énergie interne $U(T, V, \dots)$ dépend de la température T , du volume V du système, et éventuellement d'autres grandeurs. La capacité thermique du système à volume constant, notée C_V est définie par :

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

Où $\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V, \dots}$ représente la dérivée partielle de la fonction de plusieurs variables, par rapport à la température T , les variables V (et autres...) étant fixées. Compte tenu du fait que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température $U_{GP}(T)$, la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait se ramène à la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température :

$$C_V = \left(\frac{\partial U_{GP}(T)}{\partial T} \right)_{V, \dots} = \frac{dU_{GP}(T)}{dT}$$

Exemples : capacité thermique à volume constant de :

- un GPM : $C_V = \frac{dU_{GPM}}{dT} = \frac{3}{2} n \cdot R$
- un GPD à température ambiante : $C_V = \frac{dU_{GPD}}{dT} = \frac{5}{2} n \cdot R$

On constate que la capacité thermique dépend de la quantité de matière... il peut être intéressant de définir les capacités thermiques massique et molaire :

La capacité thermique massique d'une masse m de gaz parfait, notée C_{Vm} est définie par :

$$C_{Vm} = \frac{1}{m} \left(\frac{dU_{GP}(T)}{dT} \right) = \frac{C_V}{m}$$

De la même manière, on définit la capacité thermique molaire (notée C_{Vmol}) de n moles de gaz parfait :

$$C_{Vmol} = \frac{1}{n} \left(\frac{dU_{GP}(T)}{dT} \right) = \frac{C_V}{n}$$

La capacité thermique C_V s'exprime simplement en fonction de la capacité thermique massique ou de la capacité thermique molaire :

$$C_V = m \cdot C_{Vm} = n \cdot C_{Vmol}$$

Exemples : capacité thermique molaire de :

- un *GPM* : $C_{Vmol} = \frac{3.R}{2} = 12,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- un *GPD* à température ambiante : $C_V = \frac{5.R}{2} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

11) Variation d'énergie interne d'un gaz parfait

Avec :

$$C_V = \frac{dU_{GP}(T)}{dT}$$

La variation élémentaire d'énergie interne de n moles de gaz parfait est :

$$dU_{GP}(T) = C_V \cdot dT = n \cdot C_{Vmol} \cdot dT$$

Considérons n moles de gaz parfait évoluant d'un état initial $E_1(T_1, V_1)$ vers un état final $E_2(T_2, V_2)$. La variation d'énergie interne du gaz à pour expression :

$$\Delta U_{GP1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dU_{GP}(T) = n \cdot C_{Vmol} \cdot \int_1^2 dT = n \cdot C_{Vmol} \cdot (T_2 - T_1)$$

Soit l'expression de la variation d'énergie interne de n moles de gaz parfait :

$$\Delta U_{GP1 \rightarrow 2} = n \cdot C_{Vmol} \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot C_{Vmol} \cdot \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

Exemples : variation d'énergie interne de n moles :

- de *GPM* : $\Delta U_{GPM1 \rightarrow 2} = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$
- de *GPD* à température ambiante : $\Delta U_{GPD1 \rightarrow 2} = \frac{5}{2} n \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$

Synthèse : énergie interne et capacité thermique d'un gaz parfait

	Pour un <i>GPM</i>	Pour un <i>GPD</i> à T ambiant
Energie interne	$U_{GPM} = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T$	$U_{GPD} = \frac{5}{2} n \cdot R \cdot T$
Capacité thermique molaire à volume constant	$C_{Vmol} = \frac{3 \cdot R}{2}$	$C_{Vmol} = \frac{5 \cdot R}{2}$
Variation d'énergie interne	$\Delta U_{GPM1 \rightarrow 2} = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$	$\Delta U_{GPD1 \rightarrow 2} = \frac{5}{2} n \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$

III : Gaz réels et phases condensées

1) Du gaz réel au gaz parfait

Nous avons établi l'équation d'état des gaz parfaits dans le cadre de la théorie cinétique des gaz. Dans la pratique, que peut-on dire des gaz réels ?

Nous avons représenté ci-dessous le comportement de n moles de diazote à différentes températures (200 K, 300 K et 400 K) dans un diagramme d'Amagat : $p \cdot V = f(P)$ et dans un diagramme de Clapeyron : $p = f(v)$ (avec v volume massique du gaz) :

Diagramme d'Amagat

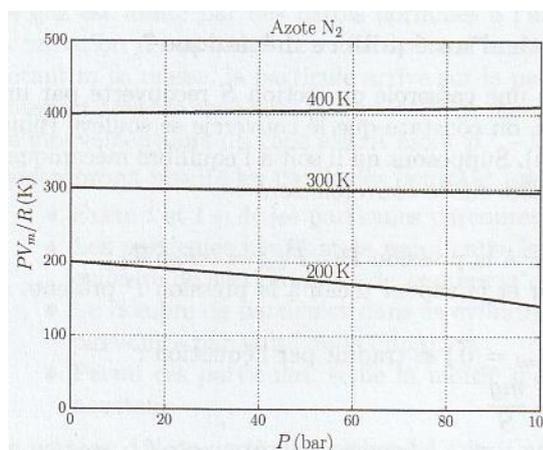
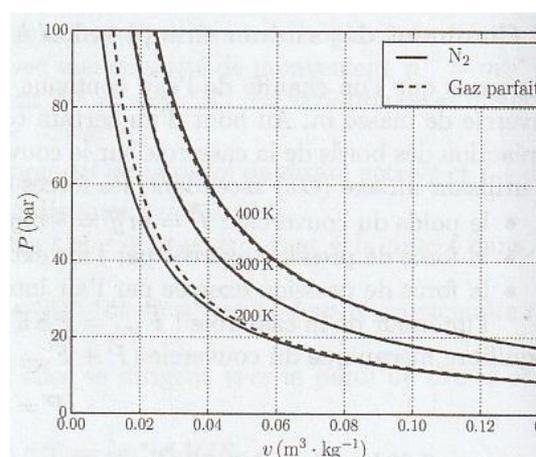


Diagramme de Clapeyron



On constate à travers ces deux diagrammes, que le comportement du diazote est proche du modèle du gaz parfait « aux faibles pressions » (graphiquement pour $p(\text{bar}) < 10$ bars). Ce que nous disons ici pour le diazote est généralisable à tous les gaz. Nous retiendrons que :

Aux faibles pressions, un gaz réel est assimilable à un gaz parfait

Rq. : Cette propriété des gaz réels est mise à profit pour étalonner les thermomètres (à dilatation). Il suffit de mettre un thermomètre en équilibre thermique avec un gaz réel assimilable à un gaz parfait pour étalonner le thermomètre. En effet, pour un nombre n donné de gaz, la mesure de la pression p et du volume V permet de déterminer sans ambiguïté la température $T(K)$ du gaz et donc du thermomètre.

A des pressions plus élevées (entre 10 et 30 bars), le comportement du gaz est proche de celui d'un gaz parfait. Plusieurs modèles permettent de décrire leur comportement. C'est le cas notamment du modèle de Van der Waals :

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

où a et b sont deux constantes positives caractéristiques du gaz réel. Dans la limite où a et b tendent vers 0, on retrouve bien l'équation d'état des gaz parfaits.

2) Atmosphère terrestre

Au voisinage de la surface terrestre, la pression atmosphérique est proche de 1,0 bar donc elle répond au critère nécessaire pour être assimilée à un gaz parfait. Cependant, l'air est composé de différents gaz (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 ...) où le diazote et le dioxygène sont ultra majoritaires (proche respectivement de 80 % et 20 %). Déterminons la pression résultante (c.à.d. la pression atmosphérique, notée p_{atm}) dans ce mélange. Pour cela, considérons n moles d'air assimilables à un gaz parfait, occupant un volume V à

la température T . Les n moles d'air sont composées de n_{O_2} moles de O_2 et n_{N_2} moles de N_2 (avec $n = n_{O_2} + n_{N_2}$). En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits aux différents constituants, on établit :

$$p_{atm} \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$p_{O_2} \cdot V = n_{O_2} \cdot R \cdot T$$

$$p_{N_2} \cdot V = n_{N_2} \cdot R \cdot T$$

avec p_{O_2} et p_{N_2} pressions qu'exerceraient les n_{O_2} moles de O_2 (respectivement les n_{N_2} moles de N_2) si elles occupaient seules le volume V . Les pressions p_{O_2} et p_{N_2} sont les pressions partielles exercées par le dioxygène et le diazote.

$$n = n_{O_2} + n_{N_2} = \frac{p_{O_2} \cdot V}{R \cdot T} + \frac{p_{N_2} \cdot V}{R \cdot T} = (p_{O_2} + p_{N_2}) \cdot \frac{V}{R \cdot T}$$

Avec :

$$n = \frac{p_{atm} \cdot V}{R \cdot T}$$

par identification, on détermine la pression résultante dans l'air :

$$p_{atm} = p_{O_2} + p_{N_2}$$

La généralisation de ce résultat à tout mélange de gaz parfaits constitue la loi de Dalton...

3) Loi de Dalton

Considérons un mélange de N gaz parfaits. La pression résultante (notée $p_{rés}$) dans le gaz est égale à la somme des pressions partielles p_i :

$$p_{rés} = \sum_{i=1}^N p_i$$

La pression partielle p_i étant la pression qu'exerceraient les n_i moles de gaz parfait (i) si elles occupaient seules le volume V .

4) Energie interne d'une phase condensée

Les phases condensées sont composées des liquides et des solides. Ces phases ont la particularité d'être peu compressibles et peu dilatables. Nous pourrions donc considérer que (dans un large domaine d'étude) leur volume V est constant et que l'énergie interne des phases condensée ne dépend que de la température :

$$U_{cond}(T)$$

On note C la capacité thermique d'une phase condensée définie par :

$$C = \frac{dU_{cond}(T)}{dT}$$

avec $C = m \cdot C_m = n \cdot C_{mol}$ la variation d'énergie interne d'une masse m de phase condensée est donnée par :

$$\Delta U_{cond_{1 \rightarrow 2}} = m \cdot C_m \cdot (T_2 - T_1) = m \cdot C_m \cdot \Delta T_{1 \rightarrow 2}$$

Quelques ordres de grandeurs :

- La capacité thermique massique de l'eau liquide est : $C_m(\text{eau})_l = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ceci implique qu'il faut 4,18 J pour élever de 1 °C une masse de 1 g d'eau liquide (historiquement, « une calorie »). Dans les unités *S.I.* : $C_m(\text{eau})_l = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: comme nous le verrons ci-dessous, la capacité thermique massique de l'eau est « très » élevée.
- On peut modéliser un solide comme étant composé d'atomes reliés entre eux par des ressorts dans les trois directions de l'espace. Dans chacune des directions, chaque atome est assimilable à un oscillateur harmonique. En appliquant le théorème d'équipartition à un atome, on établit que :

$$\langle E_m(\text{at.}) \rangle = 3 \cdot (k_B \cdot T)$$

L'énergie interne du solide composé de N atomes est alors :

$$U_{\text{sol}}(T) = N \cdot \langle E_m(\text{at.}) \rangle = N \cdot 3 \cdot (k_B \cdot T) = 3 \cdot n \cdot R \cdot T$$

On en déduit que sa capacité thermique molaire est :

$$C_{\text{mol}} = \frac{1}{n} \frac{dU_{\text{sol}}(T)}{dT} = 3 \cdot R = 24,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ceci constitue la loi empirique de Dulong et Petit.

Exercice : Connaissant la capacité thermique molaire d'un solide, déterminer la capacité thermique massique du Potassium et du Soufre. Comparer ces valeurs à celle de l'eau et commenté.

Données : $M(K) = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(S) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Corrigé :

Nous savons que la capacité thermique molaire d'un solide est $C_{\text{mol}} = 3 \cdot R$. Nous savons également que :

$$C = m \cdot C_m = n \cdot C_{\text{mol}}$$

On en déduit que :

$$C_m = \frac{n}{m} C_{\text{mol}} = \frac{3 \cdot R}{M}$$

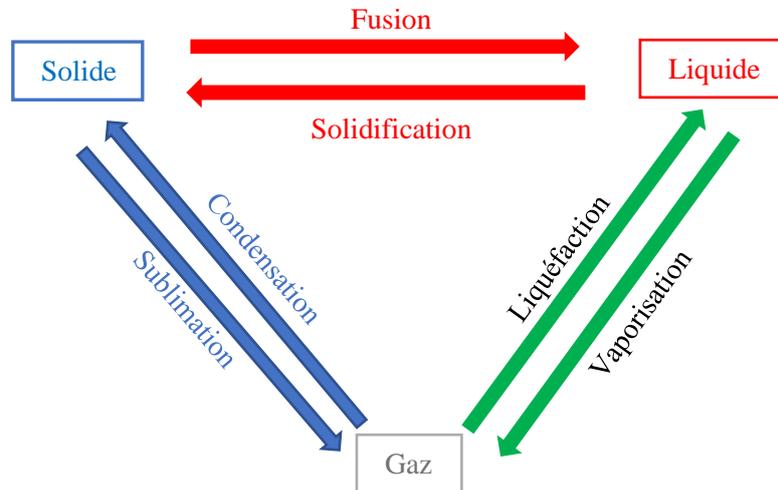
Avec $m = n \cdot M$

A.N. : $C_m(K) = \frac{3 \cdot R}{M(K)} = 0,64 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $C_m(S) = \frac{3 \cdot R}{M(S)} = 0,78 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Nous savons que $C_m(\text{eau})_l = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. On vérifie que $C_m(\text{eau})_l$ est supérieure à celle du Potassium et du Soufre... Ceci est vérifié pour la quasi-totalité des solides. La capacité thermique de l'eau liquide est « grande ».

IV : Transitions de phase d'un corps pur

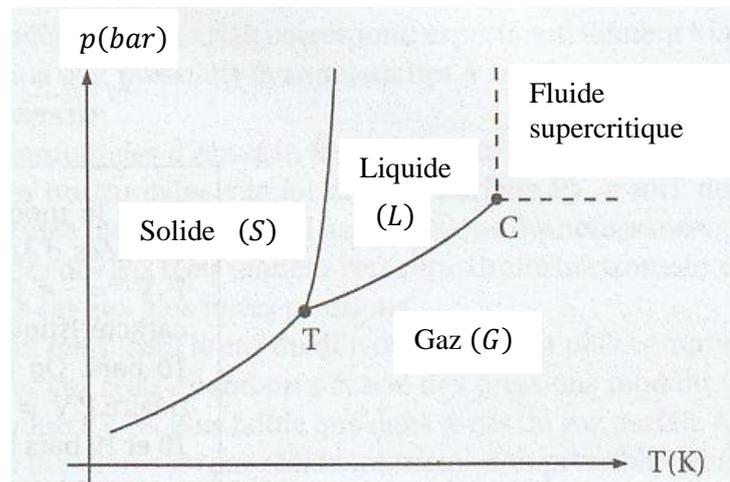
1) Définitions

Tout corps pur peut exister sous trois phases : solide (s), liquide (l) et gazeuse (g). Nous allons nous intéresser ici aux transitions de phases (ou changements d'état) d'un corps pur. Dans le cadre de cette étude, nous aborderons uniquement les équilibres diphasés (ceci suppose que seules deux phases coexistent au cours d'une transition). Commençons par définir ces transitions :



Cette étude des transitions diphasées se fera à partir de l'approche descriptive du diagramme (p, T) puis du diagramme (p, v) pour les transitions Liquide-gaz.

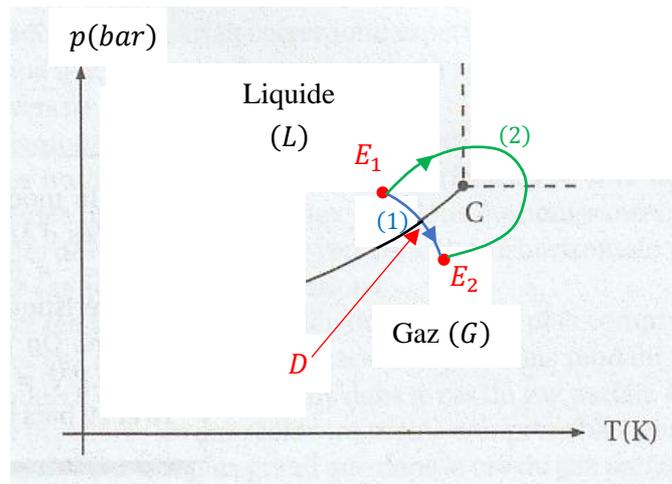
2) Diagramme (p, T) d'un corps pur



Ce diagramme présente les domaines d'existence des phases Solide (S), Liquide (L) et Gaz (G) dans le diagramme (p, T) . Dans chacun de ces domaines, le corps pur est monophasé. A la frontière entre deux de ces domaines, le corps pur est diphasé à l'exception de T (appelé point triple) où le corps pur est triphasé.

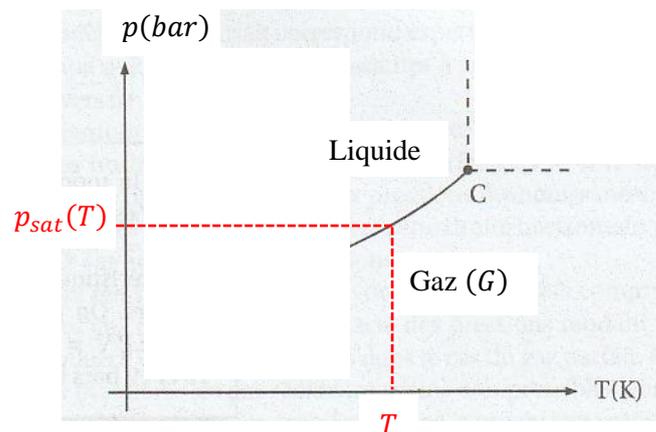
Pour les transitions Liquide-Gaz, on constate que celles-ci sont limitées par le point C (appelé point critique). Au-delà du point C , le corps pur est dans un état « supercritique ».

Afin d'illustrer ces notions, considérons une vaporisation au cours de laquelle, le corps pur passe de l'état initial E_1 (état L) à l'état final E_2 (état G) de deux manières différentes (1) et (2):



- Sur (1) : le corps pur est à l'état liquide jusqu'à l'intersection avec la courbe de coexistence du corps pur diphasé, point D . En ce point, les phases liquide et gazeuse coexistent (le liquide en dessous, le gaz au-dessus). Après le point D , le corps pur est à l'état gazeux.
- Sur (2) : le corps pur passe de manière continue (c.à.d. sans transition diphasée) de l'état liquide à l'état gazeux. On dit que le corps pur est dans un état supercritique.

On appelle pression de vapeur saturante à la température T (notée $p_{sat}(T)$ ou $\pi_s(T)$) la pression d'équilibre entre le liquide et le gaz à cette température :



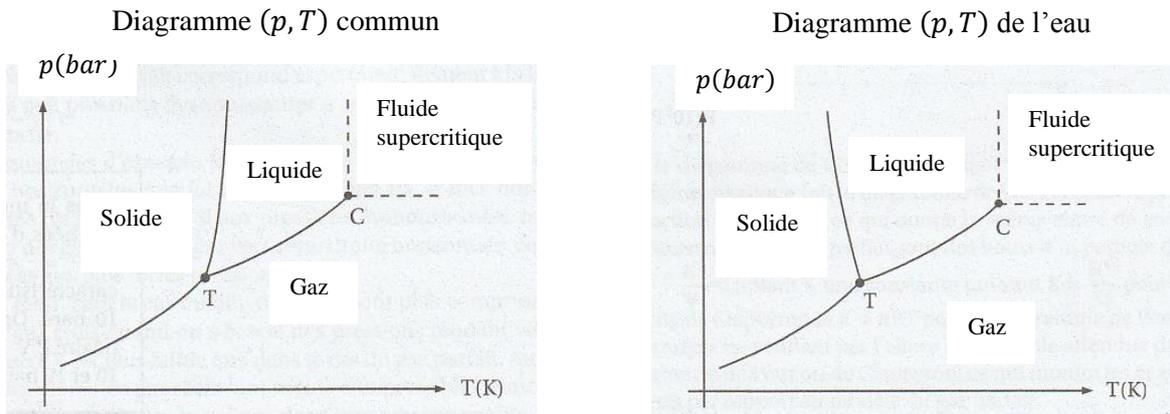
A la température T :

- Pour $p < p_{sat}(T)$: le corps pur est à l'état gazeux.
- Pour $p = p_{sat}(T)$: le corps pur est à l'équilibre diphasé, c'est-à-dire qu'il y a coexistence des phases liquide et gazeuse dans le corps pur.
- Pour $p > p_{sat}(T)$: le corps pur est à l'état liquide.

Compte tenu du fait que la pente de l'équilibre liquide-gaz des corps purs est positive, on en déduit que la pression de vapeur saturante d'un corps pur $p_{sat}(T)$ augmente avec la température :

Si $T \rightarrow$ alors $p_{sat}(T) \rightarrow$

Nous pouvons noter que dans le diagramme (p, T) , toutes les pentes sont positives. C'est le cas pour la quasi-totalité des corps purs. Il y a des exceptions comme l'eau pour laquelle l'équilibre solide-liquide possède une pente négative :



Cette pente négative pour l'eau résulte du fait que son volume massique solide est supérieur à son volume massique liquide $v(s) > v(l)$. C'est-à-dire qu'une même masse d'eau occupe un plus grand volume à l'état solide qu'à l'état liquide, ce qui n'est pas le cas de la quasi-totalité des corps purs.

Chaque corps pur possède un point triple T qui le caractérise. Pour l'eau :

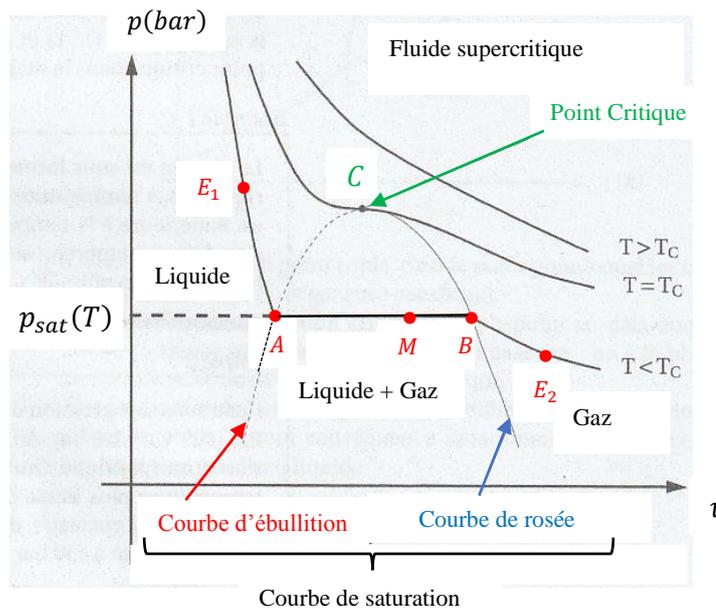
$$\begin{cases} T_T(\text{eau}) = 273,15 \text{ K} \\ p_T(\text{eau}) = 603 \text{ Pa} \end{cases}$$

Le point triple de l'eau sert de référence à la définition de la température Celcius :

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$$

3) Diagramme (p, v) pour l'équilibre liquide-gaz

Nous présentons ci-dessous trois isothermes (appelées isothermes d'Andrews) relatives à l'équilibre liquide-gaz d'un corps pur en diagramme (p, v) où v est le volume massique du corps pur :



Afin d'identifier les spécificités de ce diagramme, considérons un corps pur évoluant de manière isotherme à la température $T < T_C$ de l'état initial E_1 vers l'état final E_2 :

- Dans l'état initial E_1 , le corps pur est à l'état liquide.
- De $E_1 \rightarrow A$: le corps pur est à l'état liquide.
- Au point A , la première bulle de gaz apparaît dans le corps pur.
- De $A \rightarrow B$, le corps pur est diphasé (liquide-gaz). On peut noter que la température étant constante (évolution isotherme), la pression est constante (évolution isobare). A la température T , la pression du corps pur diphasé est égale à la pression de vapeur saturante $p_{sat}(T)$.
- Au point B , il reste une goutte de liquide dans le corps pur.
- De $B \rightarrow E_2$ le corps pur est à l'état gazeux.

L'ensemble des points A (obtenus pour différentes températures $T < T_C$) constitue la courbe d'ébullition et l'ensemble des points B (obtenus pour $T < T_C$) constitue la courbe de rosée. L'ensemble {courbe d'ébullition + courbe de rosée} est appelé courbe de saturation.

Sous la courbe de saturation (donc pour $T < T_C$), le corps pur est diphasé (liquide-gaz). A gauche de la courbe de saturation, le corps pur est à l'état liquide et à droite il est à l'état gazeux. Pour $T \geq T_C$ la transition de phase n'est plus diphasée... (cf relations avec IV-2).

Le coefficient de dilatation isotherme d'un système (noté χ_T , lire « Khi T ») est défini par :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Ce coefficient (définit positif) mesure la variation relative de volume du système pour une variation de pression, à la température T fixée. On peut noter qu'à l'état liquide (de $E_1 \rightarrow A$) la pente (en valeur absolue) est plus grande qu'à l'état gazeux (de $B \rightarrow E_2$) à la même température T :

$$\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|_l > \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|_g$$

Ceci est dû au fait que le coefficient de dilatation isotherme des liquides est nettement inférieur à celui des gaz :

$$(\chi_T)_l < (\chi_T)_g$$

4) Applications

-a- Opalescence optique (ou critique)

Au point critique C on peut noter que l'isotherme est horizontale donc :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_C} = 0$$

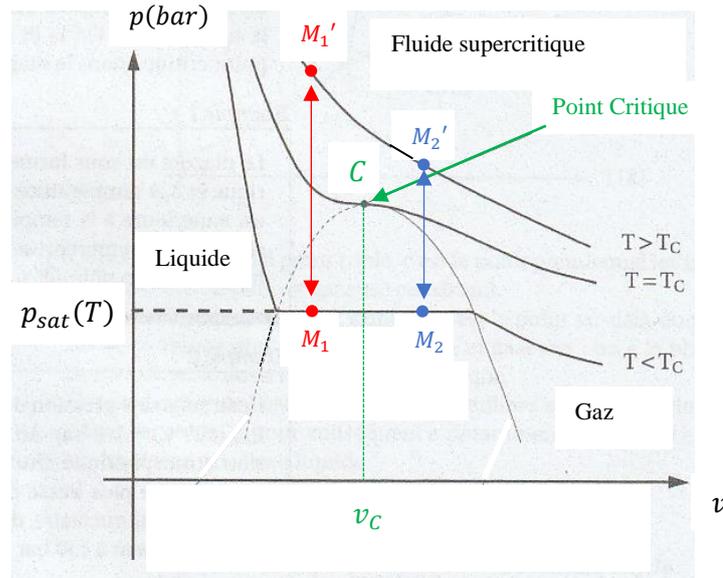
On en déduit qu'en ce point, le coefficient de dilatation isotherme du corps pur tend vers l'infini :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T_C} \rightarrow \infty$$

Ceci implique qu'une petite variation de pression peut générer de très fortes variations de volumes dans le corps pur au voisinage du point critique C . Il y a donc de très fortes fluctuations de densité (et donc d'indice optique) dans le milieu. Si on éclaire le corps pur avec de la lumière blanche dans ces conditions, on observe le phénomène d'opalescence optique. La lumière est fortement diffusée et prend une coloration rougeâtre.

-b- Stockage des fluides

Pour minimiser l'encombrement du stockage des fluides (hydrocarbures, autres...) on pourrait être tenté de les stocker à l'état liquide. Cependant, une variation de température $\Delta T > 0$ (exemple un incendie) s'accompagne d'une forte variation de pression, ce qui peut présenter des risques majeurs.



Pour des raisons de sécurité, on stocke les fluides à l'état diphasé dans des conditions telles que le volume massique du corps pur soit supérieur au volume massique critique : $v > v_C$. Ainsi, pour une même variation de température, la variation de pression est plus faible :

$$\Delta p_2 < \Delta p_1$$

5) Composition d'un système diphasé

-a-Titre massique

Considérons une masse m de corps pur dans un état d'équilibre diphasé (exemple : le point M dans le diagramme donné en IV.3). On note m_l la masse de liquide et m_g la masse de gaz :

$$m = m_l + m_g$$

On note x_l et x_g le titre massique du corps pur dans l'état liquide et dans l'état gazeux, définis par :

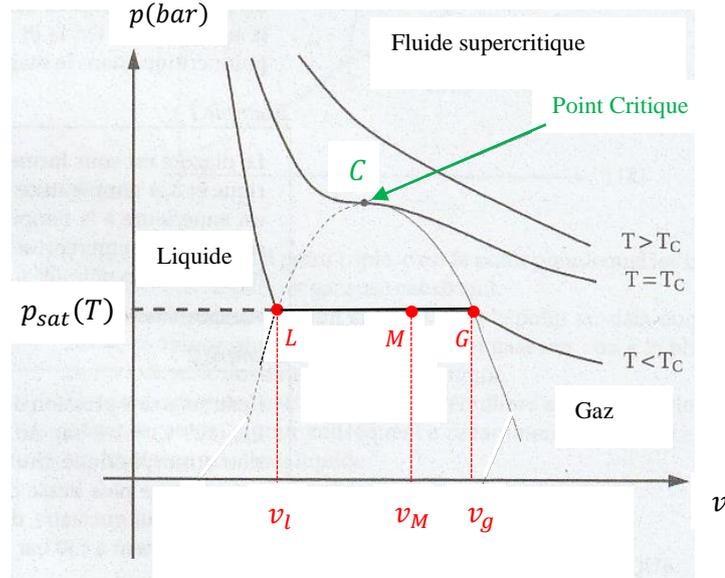
$$x_l = \frac{m_l}{m} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{m_g}{m}$$

Soit :

$$\frac{m}{m} = \frac{m_l}{m} + \frac{m_g}{m}$$

On constate que la somme des titres massiques est égale à l'unité : $x_l + x_g = 1$

-b- Théorème des moments



Supposons que la masse m de corps pur occupe un volume $V(M)$ dans l'état M . On note V_l le volume occupé par le liquide et V_g le volume occupé par le gaz :

$$V(M) = V_l + V_g$$

Exprimons le volume massique du corps pur dans l'état M en fonction des titres massiques. Pour cela, on note :

$$v_M = \frac{V(M)}{m} \quad ; \quad v_l = \frac{V_l}{m_l} \quad \text{et} \quad v_g = \frac{V_g}{m_g}$$

Avec $v_M = \frac{V(M)}{m}$ on établit que :

$$v_M = \frac{V(M)}{m} = \frac{V_l}{m} + \frac{V_g}{m}$$

Exprimons $\frac{V_l}{m}$ et $\frac{V_g}{m}$ en fonction des titres massiques :

$$\frac{V_l}{m} = \left(\frac{V_l}{m_l} \right) \cdot \left(\frac{m_l}{m} \right) = x_l \cdot v_l$$

$$\frac{V_g}{m} = \left(\frac{V_g}{m_g} \right) \cdot \left(\frac{m_g}{m} \right) = x_g \cdot v_g$$

On établit que :

$$v_M = x_l \cdot v_l + x_g \cdot v_g$$

Sachant que : $x_l + x_g = 1$, déterminons le titre massique en gaz dans l'état M noté $x_M = x_g$ en fonction de v_M , de v_l et de v_g :

$$v_M = (1 - x_M) \cdot v_l + x_M \cdot v_g$$

Soit :

$$v_M - v_l = x_M \cdot (v_g - v_l)$$

$$x_M = \frac{v_M - v_l}{v_g - v_l}$$

On constate que ce rapport est égal au rapport du segment $LM = v_M - v_l$ sur le segment $LG = v_g - v_l$ dans le diagramme. Ceci constitue le théorème des moments :

$$x_M = \frac{v_M - v_l}{v_g - v_l} = \frac{LM}{LG}$$

A partir du diagramme, on peut déterminer rapidement la composition du système diphasé. On vérifie qu'au point L le titre en gaz est nul (une seule bulle de gaz au point L) et qu'en G le titre en gaz est de 1 c.à.d. de 100% (une seule goutte de liquide en G).

6) Vaporisation de l'eau

Vous avez tous fait l'expérience de laisser le soir un verre d'eau sur votre table de nuit et de constater le lendemain que le niveau d'eau avait baissé... Ceci est accentué les nuits d'été lorsqu'il fait chaud. Dans une atmosphère inerte, l'eau se vaporise jusqu'à ce que la pression partielle de l'eau soit égale à la pression de vapeur saturante à la température T considérée.

On note τ le taux (ou degré) hygrométrique de l'atmosphère défini par :

$$\tau = \frac{p(H_2O)}{p_{sat}(T)}$$

où $p(H_2O)$ est la pression partielle de l'eau dans l'atmosphère et $p_{sat}(T)$ la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T (à température ambiante $p_{sat,H_2O}(293) = 2337 \text{ Pa}$). On en déduit que l'eau se vaporise tant l'atmosphère n'est pas « saturée » en eau c.à.d. tant que : $\tau < 1$.

Compte tenu du fait que la pression de vapeur saturante $p_{sat}(T)$ augmente avec la température, plus il fait chaud, plus la pression de vapeur saturante est élevée et donc plus le taux hygrométrique est faible (pour une pression partielle donnée). Pour bien sécher votre linge, il faut que le taux hygrométrique soit faible... pour cela il faut abaisser la pression partielle de l'eau dans l'atmosphère (condition réalisée avec une bonne ventilation) et que la pression de vapeur saturante soit élevée (c.à.d. qu'il fasse chaud).

Ces variations de pression de vapeur saturante $p_{sat}(T)$ avec la température permettent de décrire la formation de bancs de brume au-dessus des lacs de montagne, ou l'observation de bancs de brouillard sur certaines pointes par fort coefficient de marée...

7) Généralisation

Conformément aux programmes, nous avons présenté les diagrammes (p, T) et (p, v) des transitions liquide-gaz de corps purs. De la même manière, nous aurions pu étudier les équilibres liquide-solide ou gaz-solide en diagramme (p, v) . Nous aurions également pu étudier ces équilibres dans un diagramme (T, v) . D'une manière générale, un corps pur est caractérisé par les variables d'états (p, v, T) . Chacun de ces diagrammes est une projection d'une figure plus complexe dans un plan :

