

# T1- Description microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

## A-BASES DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est la branche de la Physique qui étudie les transferts d'énergie d'un système à un autre, sous forme de travail ou sous forme de chaleur. La notion d'énergie a été construite par l'Homme pour interpréter les comportements des différents phénomènes physiques. Il n'est pas possible de définir l'énergie autrement que par ses effets. La thermodynamique s'intéresse essentiellement aux principes (règles) qui régissent ces transferts énergétiques.

**La thermodynamique, c'est la science de l'énergie.**

### I- Échelles d'étude :

Prenons par exemple un gaz. On peut aborder son étude de plusieurs manières.

#### 1. Échelle macroscopique :

L'état du gaz à un instant  $t$  se traduit par des grandeurs mesurables : masse (balance, unité kg), température (thermomètre, unité K, le kelvin, ou °C, le degré Celsius), pression (manomètre, unité Pa, le pascal).

À cette échelle, la matière paraît *continue* : c'est le domaine de la *thermodynamique classique*.

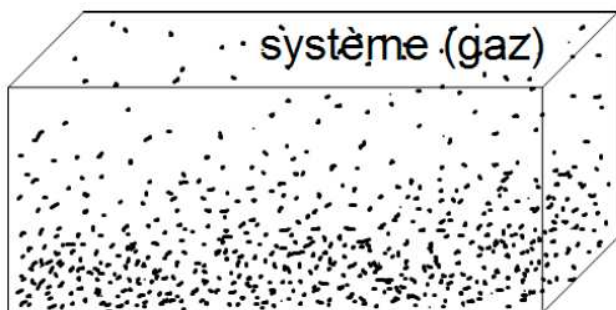
#### 2. Échelle microscopique :

C'est un système *mécanique complexe* à  $N$  particules en mouvement et interaction, soit  $6N$  paramètres de position et vitesse ( $x, y, z, v_x, v_y, v_z$ ). À cette échelle, la matière est *discontinue*, et il faut donc raisonner en moyenne : c'est le domaine de la *thermodynamique statistique*.

#### 3. Échelle mésoscopique :

On choisit un volume  $d\tau$ , petit à l'échelle macroscopique (volume élémentaire autour d'un point  $M$  d'étude) mais grand à l'échelle microscopique (ainsi la matière qu'il contient y est *continue* et ses grandeurs macroscopiques sont définies *localement* comme des moyennes statistiques).

**Pourquoi cette échelle intermédiaire est-elle nécessaire ? – Exemple de la masse volumique**



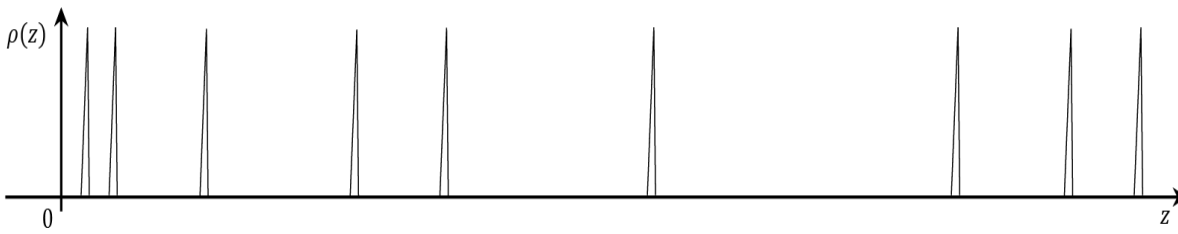
Si le système n'est pas homogène, la définition de la masse volumique du système

$$\rho = \frac{\text{masse du système}}{\text{volume du système}} = \frac{m}{V} = \text{cste}$$

ne permet pas de rendre compte de l'inhomogénéité.

C'est une valeur moyenne.

En effet, il est clairement nécessaire de définir une masse volumique locale :  $\rho(M) = \rho(x, y, z)$  au point  $M$ . Si l'on se place à l'échelle microscopique pour définir  $\rho(M)$ , cela reviendrait à indiquer la position des particules. Par exemple, selon l'axe  $z$ , cela donnerait :



et cela changerait constamment au cours du temps, à cette échelle, à cause de l'agitation thermique !  
On voit clairement qu'on ne peut pas définir de « masse volumique » à l'échelle microscopique, ça n'a aucun sens.

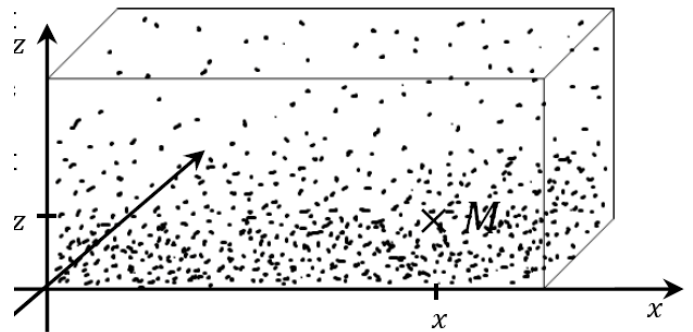
Il est donc nécessaire de se placer à une échelle intermédiaire.

On prend un petit volume  $dV$  autour du point  $M$  :

- suffisamment grand pour contenir un grand nombre de particules et donc pouvoir définir la grandeur voulue,
- et suffisamment petite pour pouvoir donner une valeur  $\rho(M)$  continûment dans le système.

Ce volume  $dV$  constitue un système thermodynamique **mésoscopique**.

On peut ainsi définir la masse volumique localement, au point  $M$ , par :

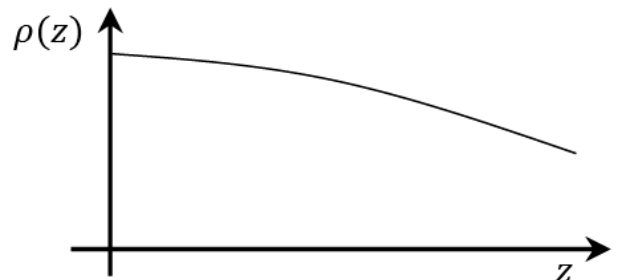


où  $dm$  est la masse contenue dans le volume mésoscopique  $dV$ .

- Cette échelle mésoscopique sera aussi nécessaire pour définir localement les autres variables d'état température  $T(x,y,z)$ , pression  $P(x,y,z)$ , etc. si le système macroscopique n'est pas homogène.
- **Rem :** si la répartition de matière est *uniforme*, l'ensemble du système est *homogène*.

$$dm = \rho d\tau \quad \rho \text{ constante, quelque soit } M,$$

$$m = \int \rho d\tau = \rho V.$$



#### 4. Grandeurs moléculaires

Les fluides sont le plus souvent constitués de molécules et nous allons introduire certaines grandeurs caractéristiques.

##### a) Quantité moléculaire ou molaire

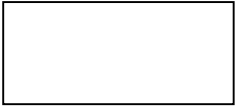
Soit un fluide contenu dans un volume  $V$ .

• On définit son *nombre total de molécules* par  $N$ . Ce nombre est très grand :  $1 \text{ m}^3$  d'air dans les c.n.t.p. contient plus de  $10^{25}$  molécules. C'est pourquoi l'on se ramène souvent à l'échelle de la mole gazeuse.

• La *mole gazeuse* est définie comme la quantité de gaz contenant un nombre de molécules égal au nombre d'Avogadro :

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

On utilise alors le *nombre de moles de molécules* ou *quantité de molécules* (la mole, symbole mol, est l'unité de quantité de matière) :



**b)densité moléculaire :**

Il s'agit du nombre de molécule par unité de volume.

Il est défini sur un volume mésoscopique :

$n^* =$

Pour une répartition uniforme de matière :

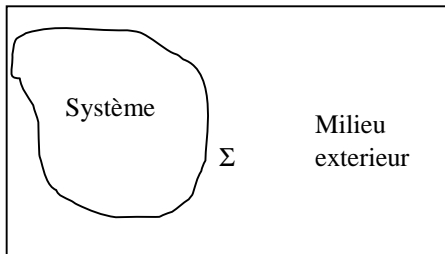
$n^* =$

Ordre de grandeur : pour un gaz parfait :  $n^* \#$   
 pour un liquide :  $n^* \#$  (eau)

**II- Système thermodynamique :**

**1-définition :**

• Un système est composé d'un corps ou d'un ensemble de corps, séparé du reste de l'univers (appelé *milieu extérieur*) par une surface  $\Sigma$  (Fig). Cette surface peut être réelle (gaz dans une enceinte) ou fictive (liquide dans un tube à essai ouvert à l'air libre).



• À travers cette surface, se produisent des transferts d'énergie (travail mécanique, énergie thermique, ...) ou de matière au cours de transformations thermodynamiques.

• Retenons le vocabulaire suivant :

SYSTÈME	OUVERT	FERMÉ	ISOLÉ
Échange de matière	Oui	Non	Non
Échange d'énergie	Oui	Oui	Non
Exemples de systèmes	Gaz s'écoulant dans une conduite Eau chauffée dans une casserole Air dans une turbine d'avion Mélange air/essence dans un piston de moteur voiture Chauffe-eau avec robinet ouvert	Gaz dans un récipient aux parois mobiles et diathermanes, ou aux parois mobiles et calorifugées ou aux parois rigides et diathermanes Fluide réfrigérant d'un climatiseur Chauffe-eau avec robinets fermés	Gaz dans un récipient fermé aux parois calorifugées et indéformables Thermos de café Hélium liquide dans un cryostat
Exemples de schématisation $Q$ $W$ $n$ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓			

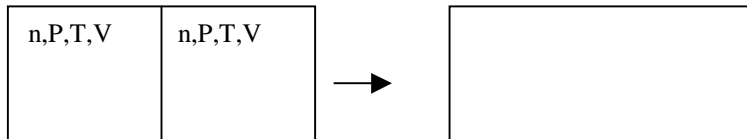
## 2-Paramètres d'état d'un système

### Définition

Les paramètres d'état caractérisent donc les propriétés macroscopiques instantanées d'un système, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'aspect microscopique de ce système.

Exemple :  $T, P, \rho..$

On distingue en pratique deux types de paramètres d'état.  
Lorsque l'on juxtapose 2 systèmes identiques à  $P$  et  $T$  cst.



### Exemple :

#### Intensif ou extensif?

Dire si les quantités suivantes sont extensives ou intensives: masse volumique, charge électrique, masse, quantité de mouvement, moment cinétique, énergie, concentration.

## 3-l'équilibre macroscopique :

Le système ne doit plus manifester « d'activité » mécanique ou thermique vis-à-vis du milieu extérieur.  
Par conséquent, ce système doit se trouver dans un état :

- Équilibre thermique :

#### Exemple :

Vous placez une bouteille d'eau initialement à  $25\text{ °C}$  dans un réfrigérateur de température  $5\text{ °C}$ . Comment va évoluer la température de l'eau dans la bouteille ? Quelle sera sa valeur à l'équilibre thermique final ?

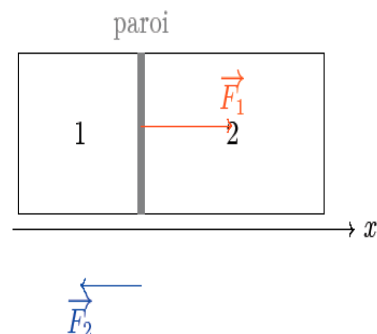
#### Condition d'équilibre thermique

Il y a équilibre thermique ssi :

- Équilibre mécanique :

On considère deux compartiments contenant chacun la même quantité de gaz, maintenus à la même température et séparés par une paroi mobile. La paroi est initialement bloquée de sorte que le compartiment 2 soit de volume 2 fois plus petit que le volume du compartiment 1. On débloque la paroi, qui se déplace sans

frottement avec les parois des compartiments.



### Condition d'équilibre mécanique

Il y a **équilibre mécanique** ssi :

#### 4- Équation d'état ,cas du gaz parfait:

##### a-Equation d'état d'un système:

**Pour tout système thermodynamique, il est souvent possible expérimentalement de trouver des relations entre les divers paramètres d'état.**

Exemple : l'équation d'état d'un fluide, soumis aux seules forces de pression, s'écrit :

Si l'on choisit comme variables d'état  $T$  et  $P$ , le volume est une fonction d'état :

##### b- Équation d'état du gaz parfait :

D'après tout ce qui précède, le produit  $PV$  est proportionnel à la température absolue et à la quantité de matière.

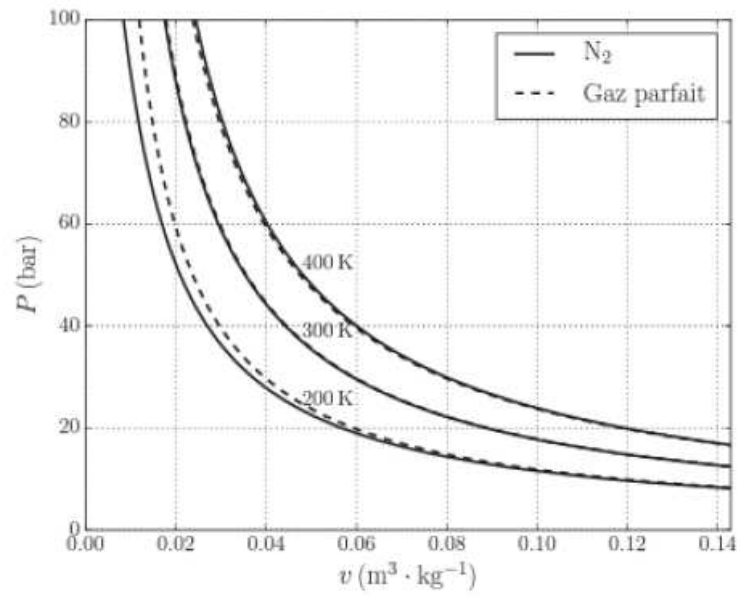
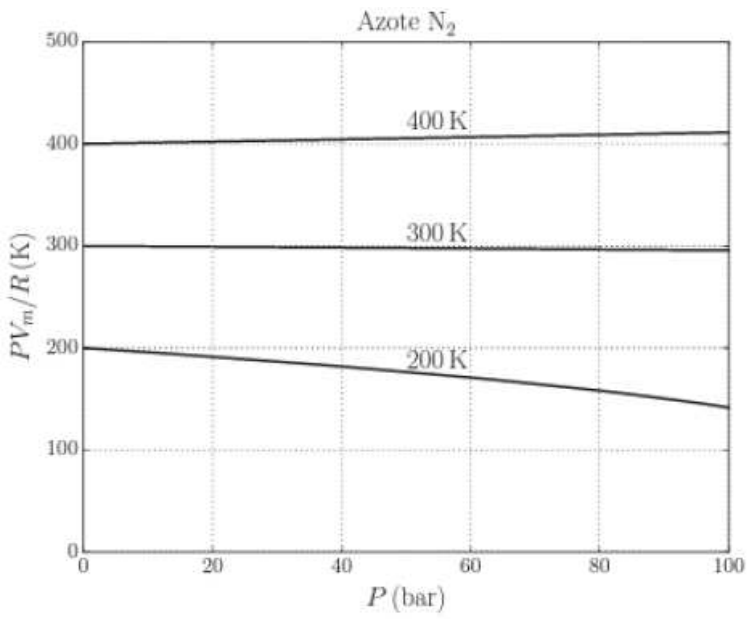
L'équation des gaz parfaits, vérifiée par tous les gaz à faible pression est la suivante:

$$PV = nRT$$

où  $n$  est la quantité (macroscopique) de matière contenue dans le volume  $V$  et  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits.

##### c-Ecart aux gaz parfaits ; gaz réels :

On trace des isothermes dans le **diagramme d'Amagat**, où on représente la pression  $P$  en fonction du produit  $PV$  et de **Clapeyron**  $P(v)$  avec  $v =$

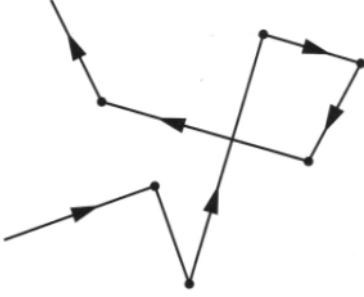


## B-Approche microscopique du gaz parfait :

### I-Hypothèses de la Théorie cinétique des gaz :

#### 1. Agitation moléculaire

- Bernoulli, au milieu du XVIIIe siècle, postula le premier qu'un fluide comporte un nombre infiniment grand de molécules en *mouvement incessant*.  
Brown (1827) observa au microscope les mouvements désordonnés de particules colloïdales en suspension dans un liquide, d'où le nom de *mouvement brownien*. Ce mouvement fut à son tour observé dans les gaz au début du XXe siècle (Fig. 1) : la trajectoire d'une molécule traduit une marche au hasard en grandeur, direction et sens.



- L'interprétation en est simple : les molécules de gaz se déplacent librement et subissent des *chocs* molécule-molécule ou molécule-paroi modifiant leur trajectoire. Les molécules s'entrechoquent : entre 2 chocs successifs une molécule parcourt un segment de droite, puisqu'elle n'est soumise à aucune force. (le poids n'incurve pratiquement pas les trajectoires)

#### 2-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 :

--

	Vapeur d'eau au point critique	Air ambiant	Vide moyen au laboratoire	Ultravide	Vide interstellaire
Pression	212 Bar / $2,12 \cdot 10^7$ Pa	1 Bar / $10^5$ Pa	$10^{-6}$ Bar / $10^{-11}$ Pa	$10^{-11}$ Bar / $10^{-16}$ Pa	$10^{-18}$ Bar / $10^{-23}$ Pa
Libre parcours moyen	250 pm	50 nm	5cm	5km	$5 \cdot 10^{10}$ m

Le libre parcours moyen est inférieur à la taille de la particule dans un liquide parce que les particules sont serrées les unes contre les autres.

#### 3. Le raisonnement statistique

- Même en supposant pour un gaz que chaque molécule est ponctuelle (absence de vibrations et de rotations internes), son étude détaillée nécessite la connaissance des paramètres de position et vitesse ( $x, y, z, v_x, v_y, v_z$ ) de toutes les particules constitutives de masse  $m$ . (environ  $10^{23}$  molécules)

Le nombre très grand de particules rend la *résolution impossible* même par ordinateur. Il faut donc renoncer à connaître le comportement de *chaque* molécule, mais était-ce bien nécessaire puisqu'à cette échelle règne le chaos *moléculaire*,

- Nous allons donc raisonner en *moyenne* : un traitement statistique des grandeurs microscopiques permet de retrouver les grandeurs macroscopiques.

#### 4. Distribution de vitesses :

Supposons le fluide étudié *macroscopiquement au repos* (il n'y a pas de mouvement d'ensemble, du type écoulement dans une tuyère). Raisonnons sur une *particule mésoscopique de fluide* associée au volume  $d\tau_{(M)}$ , contenant un grand nombre de molécules de vitesse  $v_i$  dans un repère  $R$ . Le gaz est en équilibre statistique si ses grandeurs physiques ont une valeur moyenne temporelle indépendante du temps.

Il se trouve que c'est la vitesse quadratique moyenne  $v^*$  qui est la grandeur la plus importante puisque directement liée à la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

*La distribution des vitesses est stationnaire ou permanente.* On peut lui associer certaines propriétés.

### **a) Homogénéité**

- De par les mouvements incessants, le gaz est un système homogène, les molécules se répartissent uniformément dans tout le volume : la densité moléculaire  $n^* = N_v = \frac{dN}{d\tau}$  est la même en tout point.

On peut donc l'écrire  $N_v = \frac{N}{V}$

- De même, quel que soit  $d\tau_{(M)}$ , la répartition statistique spatiale des vitesses est identique.

### **b) Isotropie**

Le chaos moléculaire suppose que toutes les directions de l'espace sont équiprobables pour  $\vec{v}_i$  ; Aucune direction ni aucun sens ne sont privilégiés.

Il en résulte que la valeur moyenne du vecteur vitesse est nulle (traduction d'un fluide macroscopiquement au repos).

## **5. Hypothèses d'interactions : modèle du gpm**

- Dans le cas général, un gaz est *polyatomique* :
  - les molécules ont une dimension finie ;
  - les mouvements sont complexes : vibrations, rotations, translations ;
  - les molécules interagissent à distance par des forces intermoléculaires (en  $\frac{1}{r^7}$ )
- Pour simplifier l'étude, nous allons nous limiter à un gaz monoatomique (type  $\text{He}_g$  : modèle d'une petite sphère indéformable, qualifiée de *dure*) dans le domaine des basses pressions (volume moyen disponible important), ce qui permet de définir le *modèle du gaz parfait monoatomique* (gpm) :

**REMARQUES.**

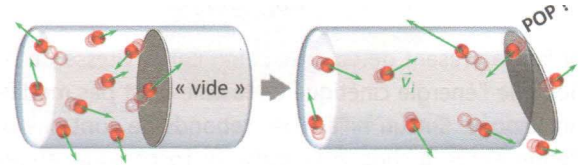
- Il suffit donc de considérer les *seuls* chocs molécule-paroi.
- Aucune force ne s'exerce sur ces molécules en dehors des chocs.
- Les forces de pesanteur sont négligeables.
- Les chocs sont supposés élastiques, c'est-à-dire sans perte d'énergie cinétique.

**II-Origine microscopique de la pression :**

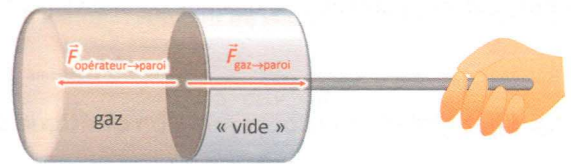
Pour un gaz enfermé dans une enceinte, les chocs sur la paroi ont une conséquence directement perceptible à notre échelle: ils exercent sur celle-ci une force dirigée vers l'extérieur associée à la notion de pression. Si la paroi n'est pas maintenue immobile, cette force peut la mettre en mouvement, et lui transférer une forme ordonnée d'énergie cinétique.

**Pression d'un gaz**

Dans une enceinte cylindrique fermée par un piston

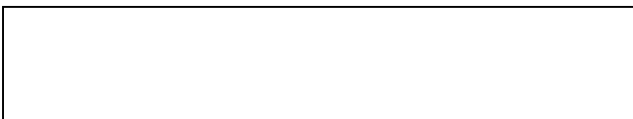
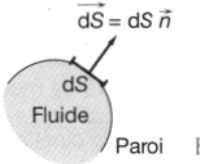


- Voyons l'aspect microscopique : si rien ne vient compenser les chocs entre les molécules du gaz et le piston, celui-ci se mettra en mouvement, sera éjecté du cylindre, puis les particules poursuivront leur route hors de l'enceinte : un gaz se détend indéfiniment dans le vide .
- À l'échelle macroscopique, le gaz exerce sur le piston une force qui doit-être compensée pour maintenir le volume constant. Une paroi rigide suffit à assurer l'équilibre, mais un opérateur extérieur peut également le faire à l'aide d'un piston, tout en mesurant la force qu'il doit exercer pour cela.

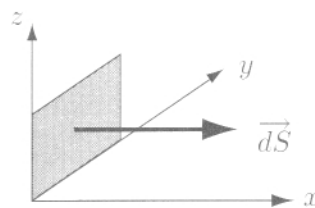
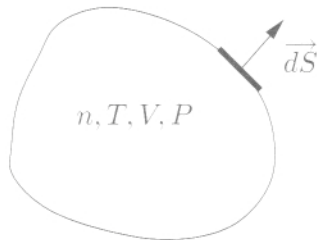


**1. Définition**

Sur une portion de paroi  $dS$ :



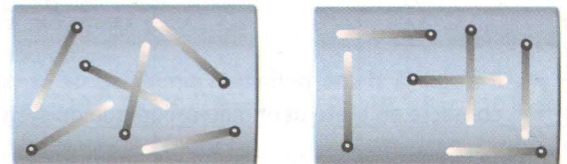
**2- Choix du modèle (modèle simplifié)**



Soit  $N_v$  le nombre de particule par unité de volume.  
 On choisit les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  (vecteurs directeurs  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$ ) tels que  $\vec{dS}$  soit suivant  $Ox$ , c'est-à-dire  
 $\vec{dS} = dS \vec{n}$ .

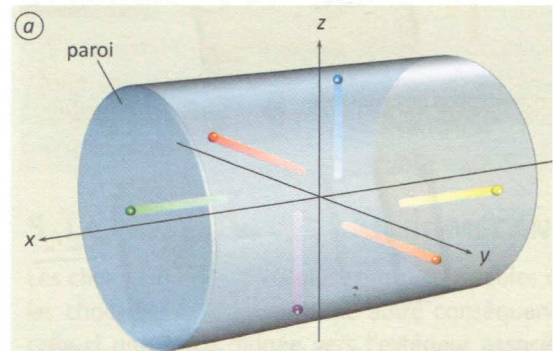
Pour le calcul de la pression exercée par le gaz sur son enveloppe, on effectue les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. les particules ...
2. la vitesse commune ...



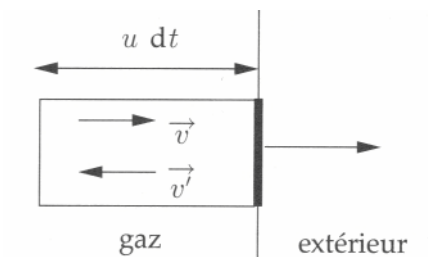
### 3. chaque particule

3. en raison de l'isotropie de l'espace,



#### 4-Calcul de la pression :

On calcule tout d'abord la variation de quantité de mouvement de  $dp$  due au choc d'une particule sur la paroi. Seules les particules ayant une vitesse initiale  $v$  suivant  $\vec{u}_x$  peuvent rencontrer la paroi. Étant donné qu'elles rencontrent la paroi sous incidence normale, elles repartent après le choc avec une vitesse finale  $v'$  suivant  $-\vec{u}_x$ . La variation de la quantité de mouvement d'une de ces particules est donc



Il faut maintenant déterminer combien de particules viennent heurter la paroi pendant un intervalle de temps  $dt$ .

Dans cet intervalle, les particules auront parcouru la distance  $dL = \dots$

La pression est donc proportionnelle à la densité particulaire, à la masse des particules et à la vitesse quadratique moyenne au carré.

La pression calculée ainsi porte le nom de pression cinétique.

### III-Interprétation cinétique de la température :

Si le modèle précédent est bon, on doit avoir égalité entre la pression cinétique et la pression figurant dans l'équation du gaz parfait

où  $M$  est la masse molaire du gaz et  $m$  la masse d'une molécule.

Les deux expressions précédentes sont très importantes. Elles montrent que la température est directement liée au mouvement des particules. Plus la température est grande, plus la vitesse quadratique moyenne est grande, donc plus les particules sont « agitées » : c'est ce qu'on appelle **l'agitation thermique**.

Ainsi, les déplacements (et les chocs) des particules à l'échelle microscopique, qui sont un phénomène purement mécanique, sont ressentis à l'échelle macroscopique par l'intermédiaire d'une grandeur (la température) qui n'existe pas en mécanique.

On peut calculer  $u$  dans le cas de deux gaz pour se rendre compte de l'ordre de grandeur important de cette vitesse à une température de 300 K:

- pour  $H_2$ ,  $u =$

- pour  $O_2$ ,  $u =$

Ordre de grandeur des vitesses sonores.

On peut dire que « ça décoiffe »! Les vitesses des particules peuvent donc être très importantes. On

rappelle que  $u$  est une moyenne, donc certaines particules sont plus rapides et d'autres plus lentes. Ces vitesses étant importantes, on peut penser que les particules parcourent des distances importantes ; c'est oublier que les chocs sont nombreux (en réalité, les particules ne sont pas ponctuelles, donc il existe des chocs entre particules). Ce sont d'ailleurs ces chocs qui permettent d'assurer la répartition des vitesses et l'homogénéisation de la température.

#### IV- Énergie interne d'un gaz monoatomique :

- l'énergie cinétique microscopique de translation des particules,
- l'énergie cinétique de rotation (sur elles-mêmes) des particules non ponctuelles,
- l'énergie de vibration des molécules (modélisation des liaisons par des ressorts vue en mécanique),
- l'énergie potentielle d'interaction entre particules (la force dont dérive cette énergie potentielle est la force de Van der Waals).

#### Cas du gaz parfait monoatomique

Il n'y a pas de forces d'interaction  $U=$

et comme les molécules sont ponctuelles

seule l'énergie cinétique microscopique de translation est à prendre en compte.

Pour  $N$  particules ...

$\langle \epsilon_c \rangle$  = énergie cinétique moyenne d'une particule.

- Energie interne du système :

- Capacité thermique à volume constant :

*Il est souvent utile de connaître les variation d'énergie interne d'un système en fonction de la température*

On définit ainsi la capacité thermique a volume constant :

$C_v =$

Il s'agit d'une grandeur extensive qui s'exprime en  $J.K^{-1}$ .

Cette grandeur nous renseigne sur la façon dont varie l'énergie interne en fonction de la température quand le volume ne varie pas.

On définit aussi la capacité thermique molaire à volume constant :

$C_{vm} =$

La capacité thermique massique à volume constant est alors:

$c_v =$

def:

- variation de l'énergie interne entre 2 états :

**Remarque :**

On a vu que l'énergie interne du gaz parfait monoatomique composé de  $N$  atomes s'écrit  $\frac{3}{2}NkT$ .

Or dans un tel gaz, les molécules ont 3 degrés de liberté :

On associe donc le facteur  $\frac{1}{2}NkT$  à chaque degré de liberté, le terme  $\frac{1}{2}kT$  est appelé quantum d'énergie de Boltzmann.

- **Cas du gaz parfait diatomique**

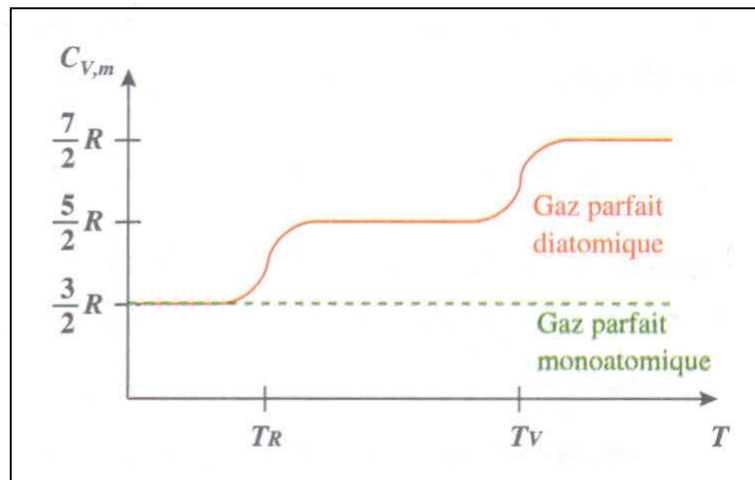
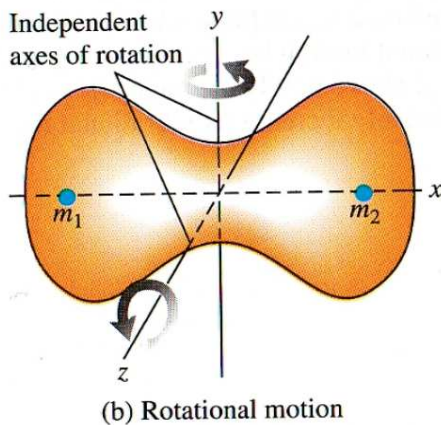
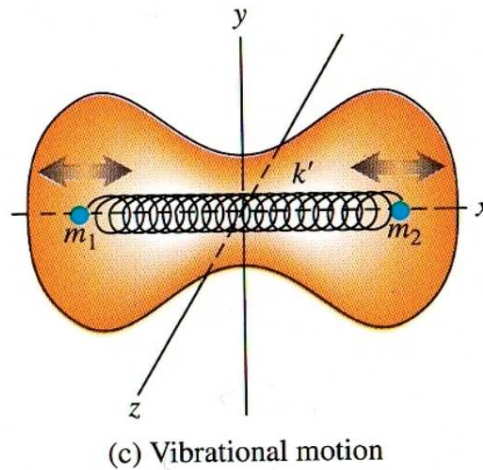
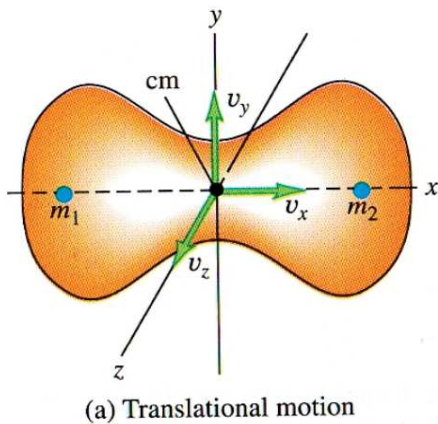
En plus de ces trois degrés de liberté de translation selon les axes  $(Ox)$ ,  $(Oy)$  et  $(Oz)$ , une molécule diatomique possède deux degrés de liberté de rotation, selon les deux directions perpendiculaires à son axe.

Si en plus la liaison entre les deux atomes n'est pas rigide, on admettra qu'il faut rajouter deux degrés de liberté pour décrire les vibrations des atomes selon l'axe de la molécule.

Cette augmentation du nombre de degrés de liberté entraîne une différence entre l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique et celle du gaz parfait diatomique.

Les degrés de liberté d'un gaz diatomique dépendent de la température, car les mouvements de rotation et de vibration ne se produisent qu'à partir de certaines températures. On note  $T_R$  et  $T_V$  les températures seuils respectivement de translation et de rotation des molécules diatomiques.

	Mouvement observés	Degrés de liberté	$U_m$	$C_{v,m}$
$T < T_R$	Translation	3	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$
$T_R < T < T_V$	Translation + Rotation	5	$\frac{5}{2}RT$	$\frac{5}{2}R$
$T_V < T$	Translation + Rotation + Vibration	7	$\frac{7}{2}RT$	$\frac{7}{2}R$



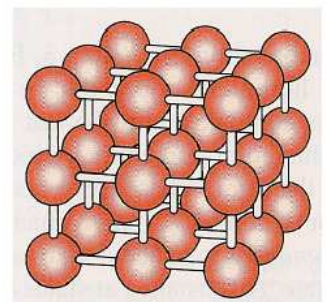
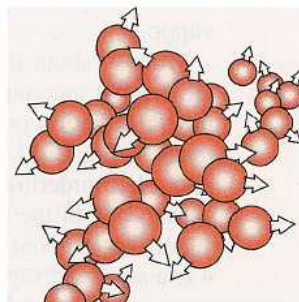
- Pour les gaz usuels (comme l'air ou ses composants) les valeurs de  $T_R$  sont de l'ordre de quelques Kelvins à quelques dizaines de Kelvins (toujours inférieures à 100 K) et les valeurs de  $T_V$  sont de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvins (toujours supérieures à 1000 K). Sauf indication contraire, on se placera donc la plupart du temps dans la zone intermédiaire pour les expressions de  $U$  et  $C_v$ .

## V-Cas des phases condensées :

### 1-Modèle simple d'une phase condensée : équation d'état

Une phase condensée regroupe aussi bien un liquide (fluide très peu compressible) qu'un solide (quasi incompressible).

On peut considérer que pour une phase condensée, ...



Bien sûr, il s'agit d'un modèle idéal. Si on augmente suffisamment la pression, on peut comprimer de l'eau par exemple. De même, vous avez tous observé la dilatation d'un métal lorsqu'on augmente sa température.

Dans le cadre de ce modèle idéal d'une phase condensée, on peut dire que son volume reste constant quelle que soient sa température et sa pression.

On aura donc l'équation d'état très simple suivante :

**Equation d'état d'une phase condensée:  $V =$   $\forall P, T$**

On parle de phase condensée ... et ...

### 2-Energie interne d'une phase condensée

Il est très difficile de donner une expression de l'énergie interne d'une phase condensée mais cela n'est pas nécessaire car on ne mesure que des variations d'énergie. Il se trouve que pour une phase condensée idéale, **la variation d'énergie interne ne dépend que de sa température.**

Rem : On obtient une expression (macroscopique) identiquement formelle à celle des gaz parfaits. Il faut noter cependant que la réalité microscopique est totalement différente. Dans une phase condensée, il existe de très fortes interactions entre les atomes constitutifs de cette phase. Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interaction entre les molécules.

Pour une phase condensée idéale, il n'est plus nécessaire d'utiliser l'indice « V » pour les capacités thermiques car pour ces phases le volume ne varie pas ce qui est bien sûr très différent du cas des gaz.

De plus les valeurs numériques des capacités thermiques sont très différentes pour une phase condensée et un gaz parfait. Pour la plupart des métaux, au dessus de 200 K environ (et en dessous des températures de fusion), on a  $C_{v,m} \approx 25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = \text{constante}$ .

Quand la température tend vers zéro,  $C_{v,m} \rightarrow 0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Il faut fournir de plus en plus d'énergie, à haute température, pour augmenter encore la température de 1 K du corps considéré.

## C-Corps pur à l'équilibre sous deux phases

### I-DIFFÉRENTS ÉTATS D'UN CORPS PUR

#### 1 - Généralités

Jusqu'à présent, les systèmes étudiés étaient constitués de corps purs monophasés.

Considérons l'exemple bien connu de l'eau.

Sous la pression atmosphérique et pour des températures comprises entre 0 et 100 °C, l'eau pure est sous forme liquide. Tout échantillon constitue alors une phase unique. Un abaissement de température à 0 °C provoque le phénomène de solidification. L'eau se transforme partiellement en glace et on observe un système diphasé. L'eau passée sous forme solide et celle encore sous forme liquide ne possèdent pas la même masse volumique ; elle est égale à 1000  $kg.m^{-3}$  pour le liquide et 917  $kg.m^{-3}$  pour le solide. C'est pourquoi celui-ci flotte à la surface du liquide, situation très rare parmi les corps purs.

Dans cet exemple, les deux phases diffèrent suffisamment au niveau de plusieurs propriétés physiques, par exemple la résistance mécanique et l'indice de réfraction de la lumière, pour qu'elles soient aisément discernables. La séparation entre la glace et l'eau liquide est toujours franche. Cependant, il existe des modifications des corps plus délicates à déceler tels que des réarrangements de structure cristalline ou bien de la structure électronique des atomes. De tels changements se détectent par des comportements différents vis-à-vis d'un phénomène bien précis et, si ce n'est pas celui qui est observé, ils passent inaperçus.

Nous n'envisageons ici que les changements de phase relatifs aux états solide, liquide et gazeux. Ils s'observent couramment au quotidien, surtout ceux de l'eau puisque le cycle de ce corps pur, qui joue un rôle essentiel dans le climat de la Terre, fonctionne grâce aux trois transitions  
*solide <--> liquide <--> gaz.*

En outre, beaucoup de procédés technologiques utilisent les phénomènes de changements d'état à des fins spécifiques. Citons par exemple les machines frigorifiques ou encore les centrales thermiques qui produisent de l'électricité à l'aide de turbines entraînées par de la vapeur d'eau.

#### 2- Définitions

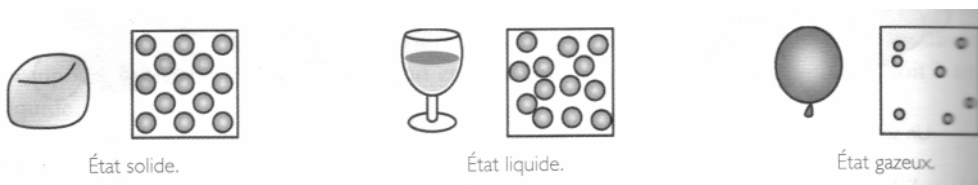
##### Les états de la matière

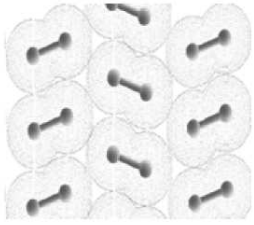
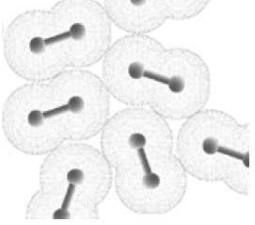
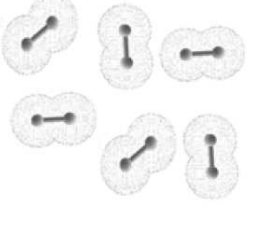
A l'échelle microscopique, la matière ne présente pas l'aspect continu que nous lui connaissons mais elle est constituée d'atomes assemblés entre eux par des liaisons chimiques. Les structures variées de ces assemblages donnent à la matière des propriétés diverses.

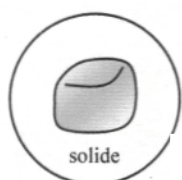
##### **Définition microscopique des états de la matière**

Un corps est :

- à l'état solide lorsque les particules qui le constituent sont liées à leurs voisines ;
- à l'état liquide lorsque ses particules sont globalement liées mais peuvent se déplacer librement sur l'ensemble du volume ;
- à l'état gazeux lorsque ses particules sont libres de se déplacer les unes par rapport aux autres.



État solide	État liquide	État gazeux
État le plus condensé et le plus souvent ordonné	État condensé et désordonné	État dispersé et désordonné
$I_2$ solide 	$I_2$ liquide 	$I_2$ gazeux 
<ul style="list-style-type: none"> <li>– disposition régulière</li> <li>– distances entre entités très faibles (en contact)</li> <li>– forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins assurant la cohésion du solide.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– disposition irrégulière</li> <li>– distances entre entités très faibles (en contact)</li> <li>– forces d'interaction très importantes, avec de nombreux voisins</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– entités en agitation perpétuelle, sans position fixe.</li> <li>– distances entre entités très élevées</li> <li>– forces d'interaction très faibles</li> </ul>
Incompressible Indilatable	Incompressible Indilatable	Très compressible Dilatable
– volume propre – forme propre	– volume propre – pas de forme propre : s'écoule	– pas de volume propre – pas de forme propre : s'écoule
<span style="font-size: 2em;">}</span> <b>État condensé</b>		<span style="font-size: 2em;">}</span> <b>État fluide</b>
$V_m \approx 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$V_m \approx 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$V_m \approx 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$



### 3-Interprétation qualitative microscopique :

Les transitions de phases s'interprètent par des *modifications* des forces *d'interaction* entre particules constitutives du corps pur.

Ainsi, la vaporisation de l'eau : le chauffage permet de fournir *l'énergie d'agitation* suffisante pour vaincre les forces intermoléculaires de l'état liquide. Les molécules se libèrent et peuvent alors se disperser.

De même, la sublimation du dioxyde de carbone : l'énergie fournie au cristal provoque la *mise en vibration*, puis la *dislocation* complète du cristal.

Enfin, la fusion de l'or : les atomes métalliques vibrent puis quittent aléatoirement leur position régulière dans le cristal. Un certain nombre de forces d'interactions sont rompues mais il en subsiste.

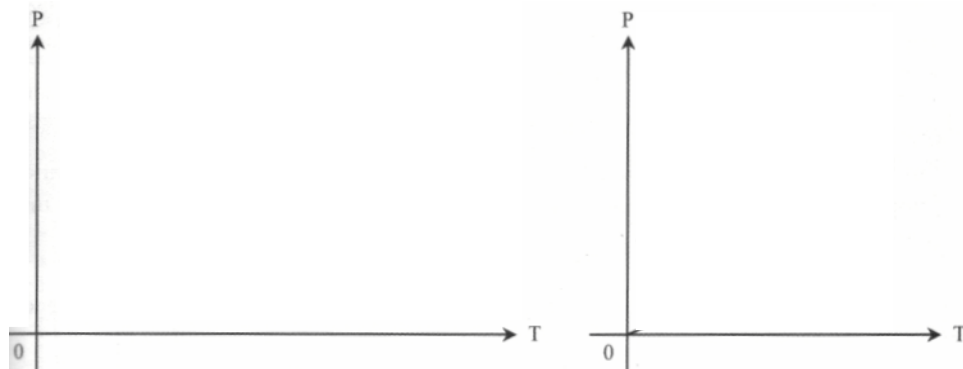
### II-DIAGRAMME D'ETAT P(T) D'UN CORPS PUR:

## 1-Description générale

L'état dans lequel se trouve un corps pur dépend de la pression exercée sur lui et de sa température. Nous pouvons placer les trois états d'un corps pur sur le diagramme pression-température en utilisant des arguments qualitatifs. En chauffant un corps sous une pression constante, sa température s'élève progressivement et il passe successivement de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux.



Les états solide, liquide et gazeux se placent de gauche à droite selon l'axe des températures. Pour les disposer le long de l'axe des pressions, remarquons que les solides et les liquides sont des phases condensées obtenues pour des pressions élevées, tandis que les gaz se trouvent dans les zones de faible pression. La disposition générale de ces trois phases est la suivante.



Le diagramme (P,T) est tracé précisément à partir de mesures expérimentales mais il respecte globalement la disposition prévue qualitativement.

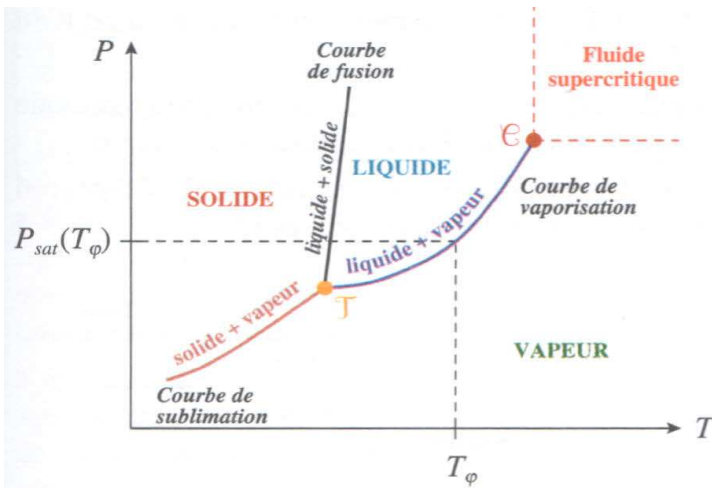


DIAGRAMME (P,T) GÉNÉRAL

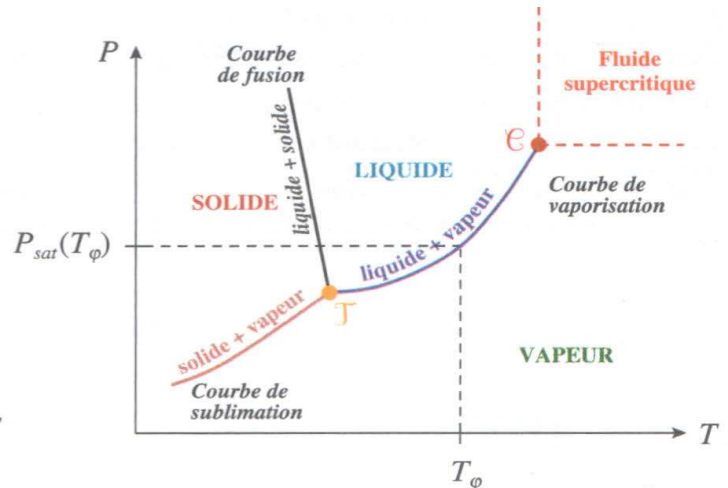


DIAGRAMME (P,T) DE L'EAU ET DU BISMUTH

## 2-Etude des courbes :

Tous les corps purs présentent des diagrammes (P, T) ayant la même allure.

- [3 zones de stabilité](#)
- [3 courbes d'équilibre diphasé:](#)

- [Equilibre sous trois phases :](#)

- [Point critique:](#)

### Video sur CDP

#### 3-Cas de l'eau:

- Le diagramme  $(P, T)$  de l'eau est un cas particulier. La courbe de fusion a une pente négative qui est liée au fait que le volume occupé par l'eau dans l'état solide est supérieur à celui occupé par l'eau dans l'état liquide (et de même pour le bismuth), contrairement à tous les autres corps purs. Au niveau moléculaire cette anomalie est liée aux liaisons hydrogène.

**Au point triple de l'eau:  $P_T = 611 \text{ Pa} \ll P_{\text{atm}}$  et  $T_T = 273,16 \text{ K} \approx 0 \text{ }^\circ\text{C}$**

**Au point critique de l'eau:  $P_C = 221.10^5 \text{ Pa} \gg P_{\text{atm}}$  et  $T_e = 647,15 \text{ K} \approx 374 \text{ }^\circ\text{C}$**

**Expérience :Regel de la glace video sur CDP**

### III- ÉTUDE DE L' EQUILIBRE LIQUIDE-GAZ :

Dans ce cas, le gaz est fréquemment désigné par le mot «vapeur ».



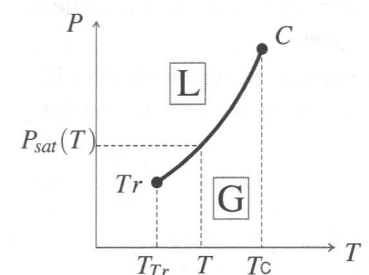
#### 1-Pression de vapeur saturante

La pression d'équilibre entre le liquide et le gaz à la température  $T$ , est appelée **pression de vapeur saturante**.

Dans la suite on la notera  $P_{\text{Sat}}(T)$ .

Dans la suite on la notera  $P_{\text{Sat}}(T)$  ou  $P_{\text{vs}}(T)$ .

La courbe représentative de  $P_{\text{sat}}(T)$  en fonction de  $T$  commence au point triple et se termine au point critique.



C'est, dans le plan  $(P, T)$ , le lieu des points où il y a équilibre entre le liquide et la vapeur.

Elle sépare le domaine où le corps pur est liquide du domaine où il est gazeux.

Pour un système contenant un corps pur, à la température  $T$  et la pression  $P$  :

On ne peut donc pas observer de vapeur sèche pour une pression supérieure à la pression de vapeur saturante.

Comme on le voit,  $P_{sat}$  est ...

Il existe formules semi-empiriques ou approchées donnant la pression de  $P_{sat}$  en fonction de  $T$ . (donnée en exo)

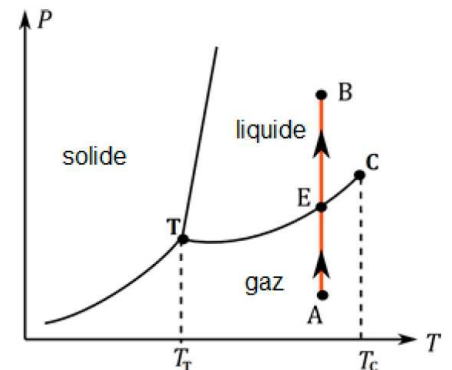
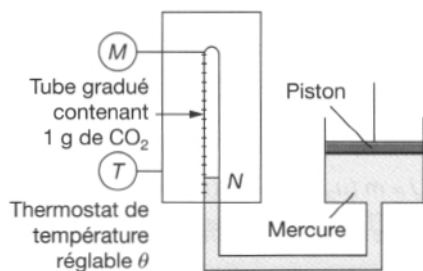
## 2-Isothermes d'Andrews : Méthode d'Andrews

Décrivons la méthode d'étude expérimentale de la liquéfaction des gaz, due à Andrews (1869), ainsi que les résultats graphiques (en coordonnée de Clapeyron) s'y rapportant. Andrews a travaillé sur le dioxyde de carbone.

### a) Schéma du montage

Le volume (massique) du gaz, noté  $v$  est indiqué par la graduation correspond au niveau N de mercure dans le tube.

Le manomètre (M permet de mesurer la pression  $P$  à l'intérieur du tube contenant le corps pur  $\text{CO}_2$ .

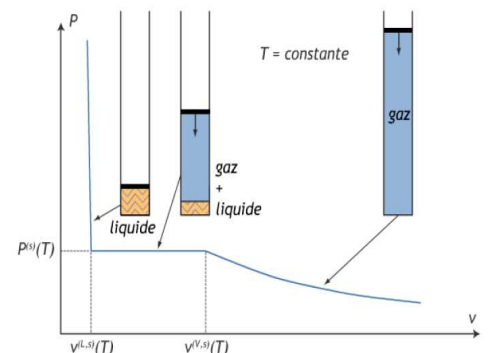


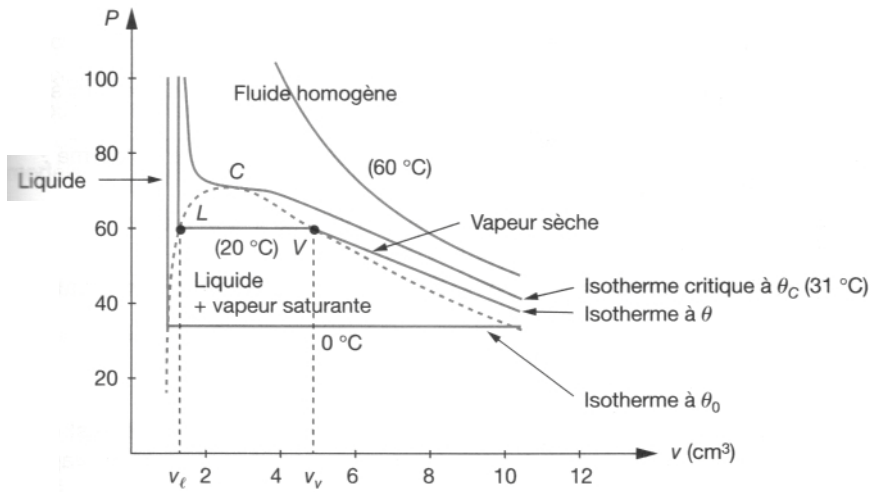
### b) Mode opératoire et observations

Le thermostat est réglé à une température assez basse :  $\theta_0 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$  par exemple.

On appuie progressivement sur le piston afin de diminuer le volume  $v$  du gaz carbonique, à température constante.

La pression  $P$  augmente simultanément.





**En conclusion**, pour  $\theta_T < \theta < \theta_c$  ( $\theta_T$ : température du point triple limitant inférieurement les changements d'état liquide-vapeur), chaque isotherme d'un corps pur se compose de 3 parties :

(1)  $P < P_{vs}$  et  $v > v_v$ :

(2)  $P = P_{vs}$  et  $v_v < v < v_i$ :

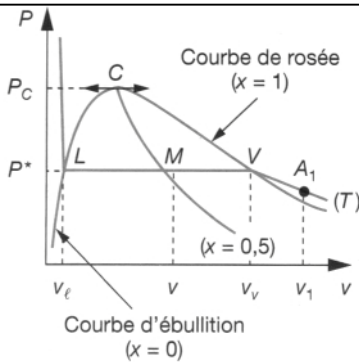
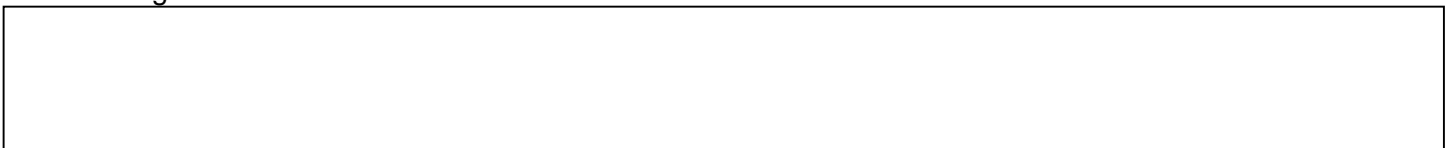
(3)  $P > P_{vs}$  et  $v < v_i$ :

Nous vérifions que le changement d'état liquide-vapeur s'effectue *réversiblement* de manière *isotherme* et *isobare* (en inversant le sens de la transformation, le système décrit la même isotherme).

#### 4-Courbe de saturation - Titre en vapeur

##### a) Définition

• L'ensemble des points L et V définit la courbe de saturation du corps pur, qui comporte deux branches se raccordant au point critique C suivant une tangente horizontale (la même que celle de l'isotherme critique).  
On distingue :



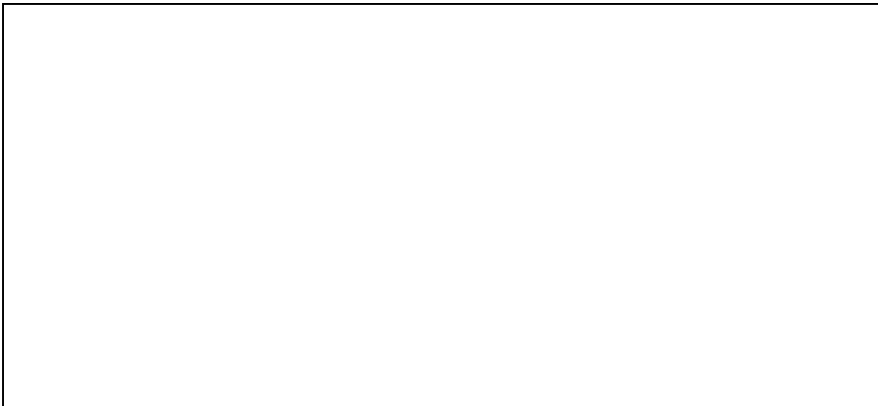
• Considérons l'isotherme (T) : la vapeur initialement sèche en  $A_1$  devient saturante en V par compression isotherme.

Si l'on continue à comprimer le corps pur de masse  $m$  de manière isotherme :  $P = \text{cte}$  et  $v$  diminue.  
En  $M$ , nous avons un mélange liquide-vapeur de volume  $V = m v$  avec  $m = m_v + m_l$  (masses des phases liquide et vapeur).

Il est aisé de lire graphiquement  $v_v$  et  $v_l$  correspondant à la même température.

Le point  $M$  (représentatif de la composition du mélange liquide-vapeur) est donc le barycentre des points  $L$  et  $V$  affectés des masses des phases liquide et vapeur.

b-titre massique :



## 5-Le stockage des fluides

Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage des fluides.

Quand le fluide a sa température critique  $T_c$  inférieure à la température ambiante, la « bouteille de gaz » contient un fluide supercritique, sous pression élevée, pour réduire l'encombrement. C'est le cas avec  $N_2$  (de température critique  $\theta_{C,N_2} = -147^\circ\text{C}$ ), ou  $H_2$  (de température critique  $\theta_{C,H_2} = -240^\circ\text{C}$ ).

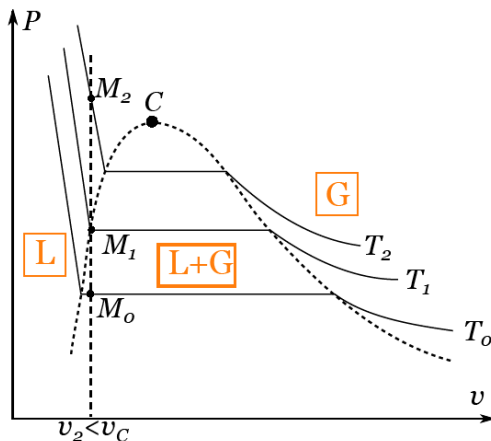
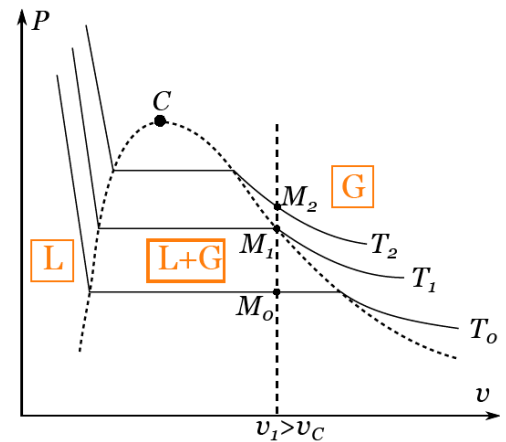


D'autres fluides tels  $NH_3$  (de température critique  $\theta_{C,NH_3} = 132^\circ\text{C}$ ) ou  $Cl_2$  (de température critique  $\theta_{C,Cl_2} = 144^\circ\text{C}$ ) ont leur température critique supérieure à la température de stockage. On a intérêt à stocker ces fluides sous pression élevée et sous forme de liquide en équilibre avec sa vapeur pour minimiser l'encombrement. Cependant, en cas d'échauffement accidentel de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant, donc le long d'une verticale sur le diagramme de Clapeyron (voir fig), d'une isotherme  $T_0$  à une isotherme  $T_2 > T_0$ .

### Si le point de stockage se trouve à droite de C : titre en vapeur est important.

Lorsque la température augmente, le titre en vapeur augmente progressivement jusqu'en  $M_1$ , où le fluide se retrouve intégralement sous forme vapeur.

Même si la température augmente encore, l'augmentation de pression résultante reste modérée, car le système est gazeux.



### Si le point de stockage se trouve à gauche de C : titre en vapeur est faible.

Lorsque la température augmente, le titre en vapeur diminue progressivement jusqu'en  $M_1$ , où le fluide se retrouve intégralement sous forme liquide.

Si la température augmente encore, l'augmentation de pression résultante est ici très importante, car le liquide est quasiment incompressible, ce qui risque de faire exploser le récipient. Ce résultat est lié à la forte pente des isothermes du côté du liquide.

Pour la même augmentation de température (de  $T_0$  à  $T_2$ ), l'augmentation de pression est nettement plus importante si le titre en vapeur est faible.

**Conclusion :**

## IV- Équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte :

À la température ambiante typique de 293 K la pression de vapeur saturante de l'eau est  $P_{sat,eau} = 2337 \text{ Pa}$ . Elle est nettement inférieure à la pression atmosphérique habituelle qui est proche de  $1.10^5 \text{ Pa}$ , donc on en déduit que l'eau est uniquement liquide et que la vapeur d'eau ne doit pas se former.

Or on constate tous les jours que l'eau a tendance à s'évaporer, que le linge sèche ...

En fait le critère précédent n'est valable que si la phase gazeuse ne contient que de la vapeur d'eau.

Il faut le modifier lorsqu'on s'intéresse à l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau mélangée à d'autres gaz (comme l'air dans notre exemple).

### 1-Pression partielle

#### Définitions :

- Fraction molaire en  $A_i$  :

- On appelle pression partielle d'un constituant  $A_i$  d'un mélange gazeux ,

#### Exemple

L'air est un mélange contenant, en moles, 80% de diazote  $N_2$  et 20% de dioxygène  $O_2$ . Si la pression de l'air est  $P=1$  bar, quelle est la pression partielle du dioxygène ?

On note  $n$  la quantité d'air et  $n_{O_2}$  la quantité de dioxygène dans un volume  $V$ .

D'après la loi des gaz parfaits, appliquée à l'air:  $P = nRT/V$  en notant  $T$  la température.

D'après la définition, la pression partielle de dioxygène  $P_{O_2}$  se calcule comme s'il était seul dans le volume  $V$ ,

soit :  $P_{O_2} = n_{O_2} \frac{RT}{V}$

Et d'après la composition de l'air,  $n_{O_2} =$  , donc:

$$P_{O_2} =$$

On trouve de même que la pression partielle du diazote est :  $P_{N_2} =$

On vérifie que:

### 2) Critère de stabilité d'une phase liquide en présence d'une phase gazeuse :Phénomène d'évaporation

On considère un mélange d'air et d'eau à une température  $T$  où l'eau liquide peut exister.

L'étude de l'**équilibre liquide-vapeur en présence d'une atmosphère inerte** est conduite de façon similaire à l'étude faite précédemment , mais en considérant maintenant la pression partielle de l'eau  $P_{eau}$  dans la phase gazeuse.

Ce système peut être à l'équilibre sous plusieurs formes selon les valeurs respectives de la pression partielle  $P_{eau}$  en eau dans l'atmosphère et de la pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T)$  de l'eau à la température  $T$  :

- si  $P_{eau} < P_{sat}(T)$ ,
- si  $P_{eau} = P_{sat}(T)$ ,

- si  $P_{eau} > P_{sat}(T)$ ,

On considère un **système hors d'équilibre** constitué d'eau liquide et d'un mélange air et vapeur d'eau tel que  $P_{eau} < P_{sat}(T)$ . Le système doit évoluer vers un état d'équilibre, alors de l'**eau liquide passe à l'état vapeur** :

on parle d'**évaporation**. L'état d'équilibre final peut prendre 2 formes :

- la pression partielle de l'eau n'atteint jamais  $P_{\text{sat}}(T)$  et l'eau liquide s'évapore complètement ;
- la pression partielle de l'eau devient égale à  $P_{\text{sat}}(T)$  et l'état final est diphasé.

### **3-Degré d'hygrométrie**

On définit le *degré d'hygrométrie*  $H$  de l'atmosphère par le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère sur la pression de saturation de l'eau, à la température de l'atmosphère:

Le degré d'hygrométrie est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1. Il donne la charge en eau d'une atmosphère. La valeur conseillée pour une habitation est comprise entre 0,4 et 0,6. De l'eau liquide, en contact avec l'air atmosphérique, s'évapore tant que le degré d'hygrométrie est inférieur à 1.

## D-Transformations subies par un système :

### 1 –Définition :

Une Transformations est une opération qui modifie l'état thermodynamique du système, le faisant évoluer d'un état d'équilibre initial  $E_i(P_i, V_i, T_i)$  vers un état d'équilibre final  $E_f(P_f, V_f, T_f)$

•Durant cette transformation, le système thermodynamique étudié échange de l'énergie avec le milieu extérieur.

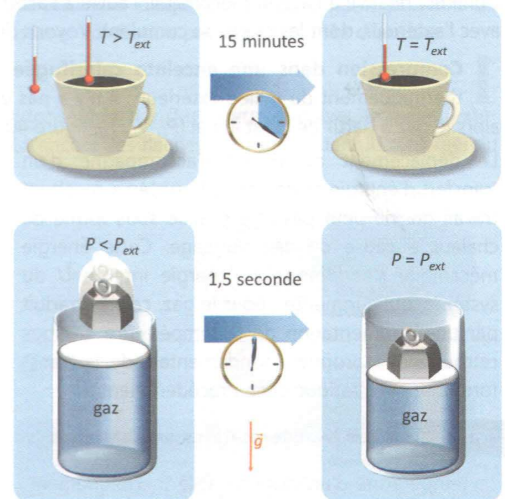
Rappel :

-état d'équilibre d'un système-équilibre mécanique

-équilibre thermique

### 2- Caractéristique de l'évolution temporelle :

#### • VITESSE DE MISE À L'ÉQUILIBRE



Pour caractériser l'évolution temporelle du système, nous devons répondre à deux questions:

- l'équilibre interne est-il maintenu?
- l'équilibre avec le milieu extérieur est-il maintenu?

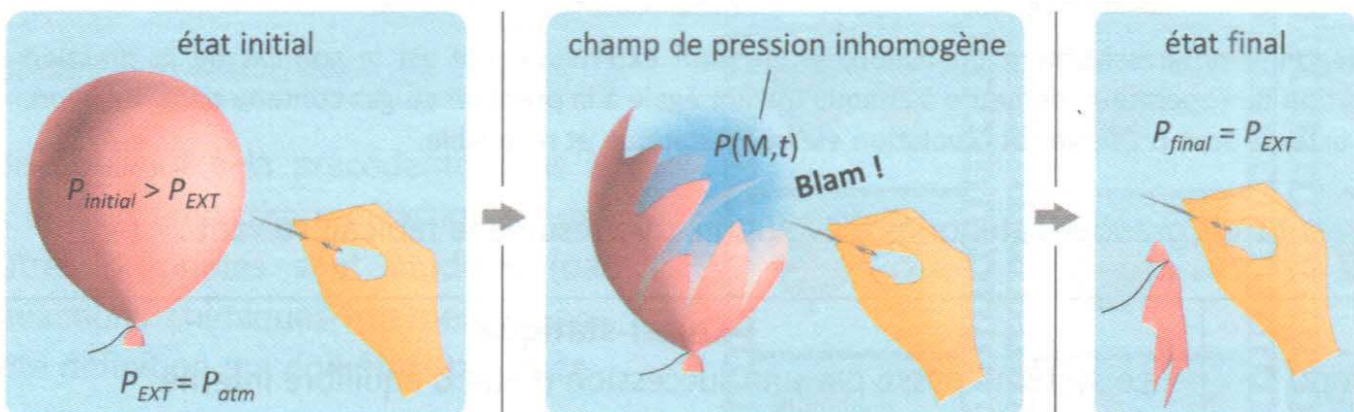
#### Caractérisation de l'évolution temporelle d'une transformation

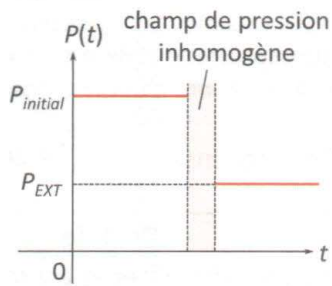
•Une transformation qui rompt l'équilibre interne est brutale tandis qu'une transformation qui le maintient à chaque instant est quasi-statique .

- Une transformation qui rompt l'équilibre avec le milieu extérieur est irréversible tandis qu'une transformation qui le maintient à chaque instant est réversible.

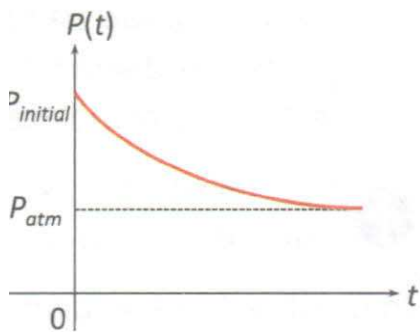
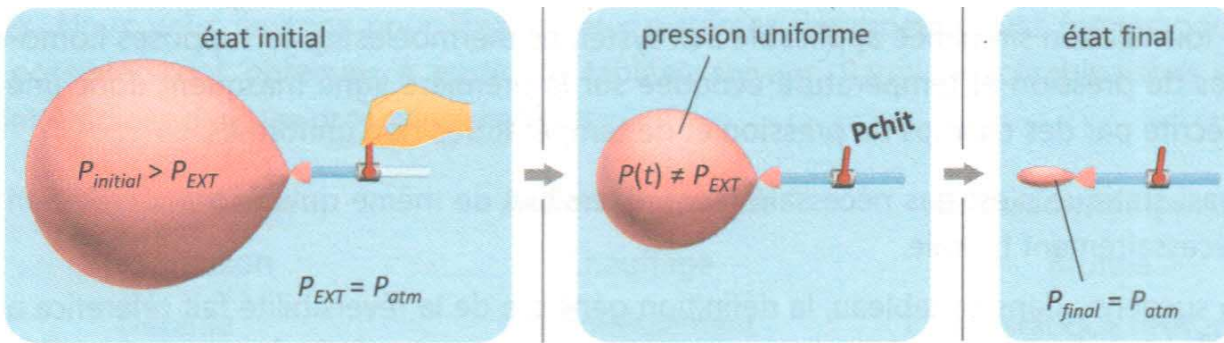
#### Exemples :

- Transformation brutale et irréversible.

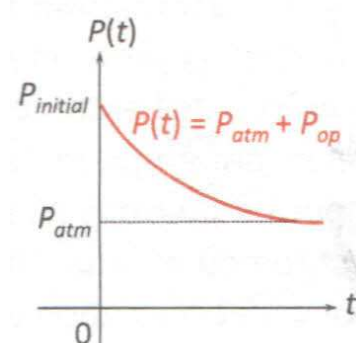
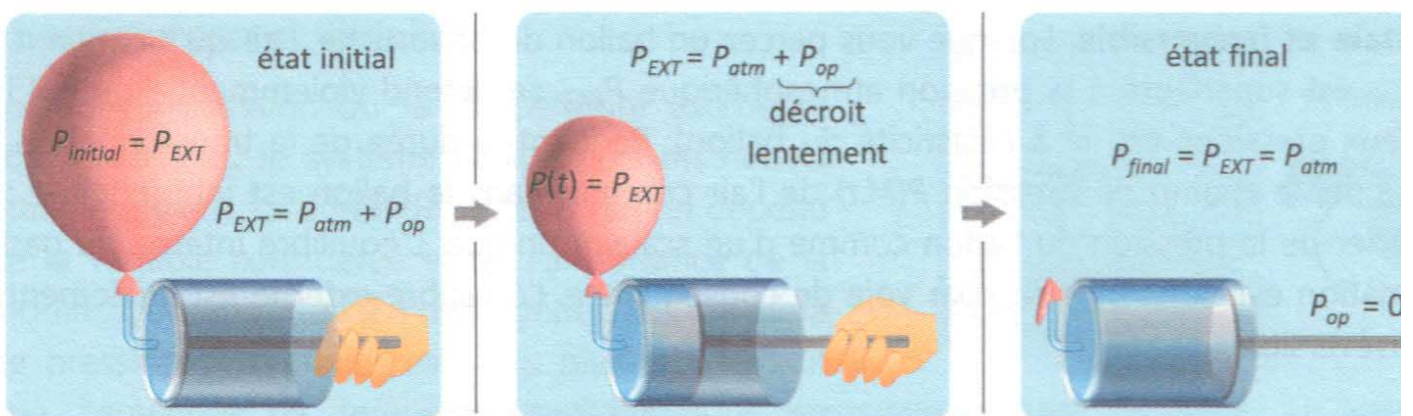




- Transformation quasi-statique et irréversible.**



- Transformation quasi-statique et réversible:**



On peut résumer à 4 grandes catégories d'évolution:

<b>Brutale</b>	<b>Quasi-statique</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'équilibre interne est rompu *</li> <li>• <math>P</math> et <math>T</math> sont discontinus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le système passe par une succession d'état d'équilibre interne *</li> <li>• <math>P</math> et <math>T</math> varient continûment</li> </ul>
<b>Irréversible</b>	<b>Réversible</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transformation inverse impossible *</li> <li>• Déséquilibre avec le milieu extérieur               <ul style="list-style-type: none"> <li>- la paroi est mobile avec <math>P \neq P_{EXT}</math> et/ou</li> <li>- la paroi est perméable à la chaleur avec <math>T \neq T_{EXT}</math></li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transformation inverse possible *</li> <li>• Pas de déséquilibre avec l'extérieur :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- si la paroi est mobile, <math>P = P_{EXT}</math></li> <li>- si la paroi est perméable à la chaleur, <math>T = T_{EXT}</math></li> </ul> </li> </ul>

**Rem :** Notons qu'une transformation réversible est toujours quasi-statique (par définition), mais la réciproque est fausse.

La présence de dissipation (frottement par exemple), d'hystérésis, assure qu'une transformation est irréversible.

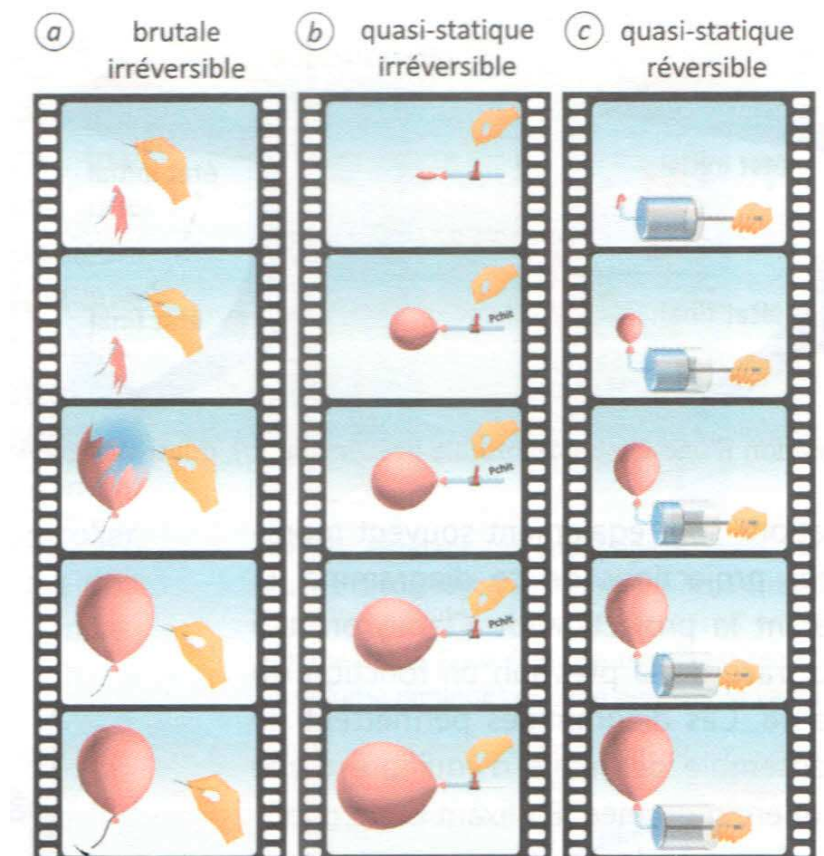
Par conséquent, la transformation réversible est un modèle qui n'est jamais parfaitement réalisé, mais qui s'applique avec une très bonne précision pour toute une gamme de transformation ou les causes d'irréversibilité ont un impact très faible (si les frottements négligeables par exemple).

Si, à tout instant,  $p_{ext}(M) = p, \dots$

**Le plus souvent**, une transformation **quasi-statique** est **mécaniquement réversible** ; en effet, en général, si l'équilibre mécanique a le temps de s'établir à l'intérieur du système alors l'équilibre mécanique avec l'extérieur s'établit aussi (exception : cas du pneu ou du ballon qui se dégonflent très lentement).

**Def : Transformation réversible :**

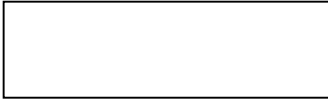
Une transformation est dite réversible si, une fois achevée, l'ensemble {système + milieu extérieur} peut subir l'exacte transformation inverse et retourner ainsi dans son état initial.



### 3-Différents types de transformation

#### a-Transformation isotherme :

Si la température  $T$  du système thermodynamique reste constante durant toute la transformation.



- La cuisson au bain-marie est un exemple d'évolution isotherme.

#### b-Transformation monotherme :

- Attention:



#### c-Transformation isobare :

Si la pression  $P$  du système thermodynamique reste constante durant toute la transformation.



- Le chauffage de l'air dans une pièce de la maison, le chauffage de l'eau d'une piscine, la fusion de la glace sont des exemples d'évolution isobare.

#### d-Transformation monobare

Une transformation monobare est une transformation au cours de laquelle la pression exercée par le milieu extérieur sur les parois mobiles du système garde une valeur  $P_0$  constante:

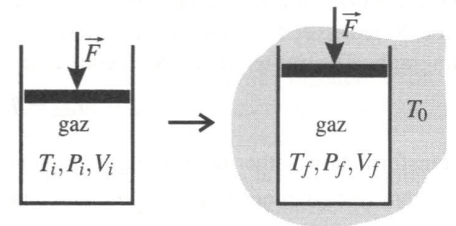


Une transformation isobare est obligatoirement monobare si le système a une paroi mobile.

#### Exemple :

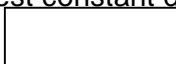
La transformation représentée sur la figure est monobare avec:  
 $P_{\text{ext}} = F/S$ .

**Toute transformation d'un système en contact direct (ou bien par une paroi mobile) avec l'atmosphère, dont la pression  $P_{\text{atm}}$  est constante, subit une transformations monobare.**



#### e-Transformation isochore :

- Si le volume est constant durant toute l'évolution.



- C'est le cas de l'explosion du mélange air-carburant dans le cylindre d'un moteur.

