

Chapitre 21 : Description des systèmes thermodynamiques à l'équilibre

1 Différentes échelles de description

1.1 Échelle macroscopique

L'échelle macroscopique est l'échelle de description d'un système dans son ensemble. La dimension L de l'échelle macroscopique dépend donc du système étudié : fleuve en écoulement, liquide dans un capillaire, etc. À cette échelle, la répartition de la matière dans l'espace peut être considérée comme continue. Les différents états de la matière sont reconnaissables à certaines propriétés macroscopiques particulières :

- les solides ont une forme propre,
- les liquides peuvent s'écouler. Ils prennent la forme du récipient dans lequel ils sont placés. Ils sont séparés du milieu extérieur par une surface libre,
- les gaz peuvent également s'écouler. Ils sont peu denses et remplissent l'ensemble du volume disponible. Ils sont tous miscibles entre eux et en toutes proportions, etc.

Rq : Les gaz et les liquides possèdent la propriété de s'écouler, cela s'explique par leur structure désordonnée à très petite échelle. On les appelle aussi des **fluides**.

À l'échelle macroscopique, un système homogène est décrit par des grandeurs d'ensemble comme la masse, le volume, la quantité de matière et leurs dérivés : masse volumique, volume massique, masse molaire, densité particulaire (voir ci-dessous), etc.

Def : On considère un corps homogène de volume V , contenant N particules. On appelle **densité particulaire** la grandeur :

$$n^* = \frac{N}{V}$$

À température et pression ambiante, les solides et les liquides ont une masse volumique d'ordre de grandeur similaire ($\rho \sim 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), supérieure d'un facteur 1000 à celle des gaz ($\rho \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). C'est pourquoi on donne également le nom de **phase condensée** aux solides et liquides.

1.2 Échelle microscopique

L'échelle microscopique est l'échelle de description des constituants de la matière, c'est-à-dire des atomes ou des molécules. À cette échelle, la matière est discontinue : chaque particule est en mouvement dans l'espace et soumise à l'influence des autres particules qui l'entourent par des actions de longue portée (interaction coulombienne, dipolaire, etc...) ou des actions à très courte portée (chocs).

À l'échelle microscopique, les particules sont caractérisées par des grandeurs mécaniques (position, vitesse, énergie cinétique, potentielle, etc...). La nature des interactions à l'échelle microscopique varie selon l'état physique du système :

- dans un solide, les particules sont en contact les unes avec les autres. La cohésion est assurée par des liaisons chimiques (liaison covalente, ionique, métallique, ...).
- dans un liquide, les particules sont encore quasiment en contact mais sont mobiles les unes par rapport aux autres. Les chocs sont très nombreux et les interactions à distance, bien que moins intenses que des liaisons chimiques, sont encore prépondérantes à cause de la grande proximité des particules.
- dans un gaz, les particules sont éloignées les unes des autres, les chocs sont beaucoup moins probables et les interactions à distance très peu intenses.

Rq : Les particules microscopiques qui constituent la matière sont perpétuellement en mouvement, même lorsque le corps n'est pas macroscopiquement en mouvement. C'est le phénomène d'**agitation thermique**. Dans les solides, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Dans un fluide, les particules s'entrechoquent continuellement en suivant des trajectoires erratiques.

À l'échelle microscopique, une grandeur caractéristique des fluides permet de quantifier l'espace libre disponible pour chaque particule (et donc de mesurer la probabilité qu'elle subisse des chocs les unes avec les autres). Il s'agit du **libre parcours moyen**.

Def : le libre parcours moyen ℓ est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs.

ℓ donne un ordre de grandeur de la dimension de l'échelle microscopique. Pour un liquide, $\ell \sim 10^{-10} \text{ m}$ tandis que pour un gaz, à température et pression ambiante, $\ell \sim 10^{-7} \text{ m}$.

Rq : Ne pas confondre avec la distance moyenne entre deux particules, en général plus faible, surtout pour les gaz.

1.3 Échelle mésoscopique, notion de grandeur locale

L'échelle mésoscopique est intermédiaire entre les échelles macroscopique et microscopique. Pour décrire correctement les éventuelles inhomogénéités au sein d'un système macroscopique (inhomogénéités de pression de température, de vitesse, ...), il convient de le diviser de manière imaginaire en cellules de taille très petites devant l'échelle macroscopique (elles peuvent être assimilées à des "points" du fluide) mais également très grande devant l'échelle microscopique (de manière à ce que chaque cellule contienne un très grand nombre de particule. L'existence d'une échelle mésoscopique dépend de la taille du système, c'est-à-dire de L . Si l'on appelle δ la dimension caractéristique de l'échelle mésoscopique, celle-ci doit vérifier l'encadrement suivant :

$$\ell \ll \delta \ll L$$

Si la taille du système permet la définition de telles cellules, il est possible d'attribuer pour chacune d'entre elle des grandeurs physique représentant le comportement moyen des particules qu'elles contiennent (pression température, vitesse moyenne, masse volumique, ...). Ces grandeurs physique sont appelées **grandeurs locales** car elles sont définies en tout point du système.

2 Modèle du gaz parfait

2.1 Définition

Un gaz parfait est un modèle idéal de gaz, qui vérifie les propriétés suivantes :

- les particules sont de dimension très faible devant le libre parcours moyen,
- les interactions à distance sont négligeables. Les chocs (entre particules, sur les parois) sont élastiques,
- Au repos macroscopique, la distribution des vitesses des particules est purement aléatoire (on parle de chaos moléculaire) :
 - La distribution des vitesses est *homogène* : la probabilité qu'une particule ait une vitesse \vec{v} est la même en tout point du gaz et elle est la même pour toutes les particules.
 - La distribution des vitesses est *isotrope* : la probabilité d'avoir une particule de vitesse $\|\vec{v}\|$ en norme est la même dans toutes les directions de l'espace.

Ce modèle s'identifie à celui d'un gaz infiniment dilué, mais il reste une excellente approximation pour la plupart des gaz dans les conditions normales de température et de pression.

Rq : La notion de gaz parfait est d'abord venue de considérations empiriques (tous les gaz se comportent de la même manière lorsqu'ils sont très dilués). La description microscopique ci-dessus est l'œuvre de Maxwell et constitue l'un des fondements de la *théorie cinétique des gaz* (à son époque (fin du XIX^{ème}), il utilise encore les lois de la mécanique classique).

2.2 Vitesse moyenne, vitesse quadratique moyenne

Def : On considère un gaz contenant N particules. La vitesse moyenne des particules du gaz est définie par :

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$$

Puisqu'il est équiprobable de trouver deux particules de vitesses opposées, $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ pour un gaz au repos macroscopique.

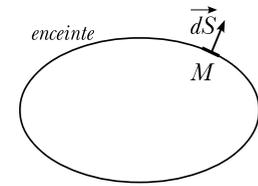
Def : La vitesse quadratique moyenne des particules d'un gaz est définie par :

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

2.3 Pression cinétique

On considère un gaz contenu dans une enceinte fermée. On définit un vecteur élément de surface $d\vec{S}$ en un point M de la paroi par :

- sa norme : $\|d\vec{S}\| = dS$, surface élémentaire,
- sa direction : normale à la paroi,
- son sens : vers l'extérieur de la surface fermée.



Les chocs des particules du gaz sur la surface $d\vec{S}$ lui communiquent une action, modélisée par une force élémentaire $d\vec{F}$, appelée **force de pression**. Par définition :

$$d\vec{F} = P d\vec{S}$$

Rq : L'unité SI de pression est le **pascal**. Une unité courante est le **bar** : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Pour étudier l'influence des paramètres d'un gaz parfait sur la pression, on choisit un modèle très simplifié, dans lequel :

- le gaz parfait est homogène, de volume V , constitué de N particules identiques, de masse m .
- toutes les particules possèdent la même vitesse en norme, égale à la vitesse quadratique moyenne u . Elles se déplacent uniquement de manière rectiligne, dans trois directions orthogonales de l'espace. La probabilité qu'une vitesse soit dans l'une de ces directions est la même et dans chaque direction, la probabilité qu'une particule se déplace dans un sens ou dans l'autre est la même.
- Les particules arrivent sous incidence normale sur les parois de l'enceinte et y subissent des chocs élastiques.

Dans ce modèle, on montre que la pression, appelée pression cinétique du gaz parfait, est donnée par :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

2.4 Température cinétique

Def : La température cinétique d'un gaz est définie à partir de l'énergie cinétique microscopique moyenne de translation des particules qui le composent. Elle quantifie l'agitation thermique. Pour un gaz parfait :

$$\langle e_c \rangle_{\text{trans}} = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée **constante de Boltzmann**. L'unité SI de température est le **kelvin** (K).

2.5 Équation d'état du gaz parfait

L'expression obtenue pour la pression cinétique du gaz parfait peut être réécrite en fonction de la température cinétique. Il émerge alors une relation entre P , T et V , caractéristique du comportement d'un gaz parfait, appelée *équation d'état du gaz parfait* :

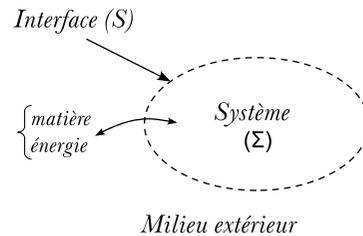
$$PV = nRT$$

Où n est la quantité de matière en gaz et $R = k_B \cdot \mathcal{N}_A = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la **constante des gaz parfait**.

3 Système thermodynamique

3.1 Définition

Def : On appelle **système** (Σ) la portion de l'univers faisant l'objet de l'étude. Le reste de l'univers constitue le **milieu extérieur**. La nature de l'interface (S) entre (Σ) et le milieu extérieur conditionne les échanges possibles qu'il peut exister entre les deux.



3.2 Échanges d'un système avec le milieu extérieur

Le système peut échanger avec le milieu extérieur de l'énergie (action mécanique, transfert thermique,...) et/ou de la matière.

Si (S) interdit tout échange, de matière et d'énergie, avec le milieu extérieur, (Σ) est **isolé**.
Si (S) interdit les échanges de matière mais permet les échanges d'énergie, (Σ) est **fermé**.
Si (S) permet les échanges de matière, (Σ) est **ouvert**.

3.3 Grandeur extensive, intensive

Def : Une grandeur physique est **intensive** si elle garde la même valeur lorsqu'on réunit N systèmes identiques. Ex: P , T ,...

Def : Une grandeur physique est **extensive** si elle est multipliée par N lorsque l'on réunit N systèmes identiques. Ex: V , n ,...

Rq : Une grandeur intensive est égale au rapport de deux grandeurs extensives. À chaque grandeur physique extensive A est associée une grandeur molaire $A_m = \frac{A}{n}$ et une grandeur massique $a = \frac{A}{m}$, où n est la quantité de matière et m la masse du système. Par définition, A_m et a sont des grandeurs *intensives*.

3.4 État d'équilibre thermodynamique d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque son état est stationnaire, en l'absence d'échanges avec le milieu extérieur.

- Pas de transfert thermique
- Pas d'échange de travail
- Pas d'échange de matière

À l'équilibre thermodynamique, toutes les grandeurs caractéristiques du système sont indépendantes du temps et, si l'on néglige l'effet de la pesanteur, toutes les grandeurs intensives sont uniformes à l'intérieur du système (ou de chaque phase du système s'il est hétérogène). Ces grandeurs macroscopiques, caractéristiques de l'état d'équilibre du système, sont appelées **variables d'état**.

3.5 Équation d'état

C'est une équation qui relie les différentes variables d'états. Pour un fluide par exemple, les variables d'état sont généralement P , V et T . L'équation d'état d'un fluide s'écrit alors sous la forme $f(P, V, T) = 0$.

3.5.1 Gaz parfait

$$PV = nRT$$

3.5.2 Phase condensée indilatable et incompressible

Une phase condensée indilatable et incompressible est un modèle idéal de phase condensée. Son volume est invariable, quelles que soient la pression et la température. Son équation d'état s'écrit :

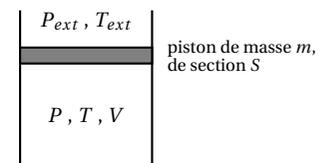
$$V = nV_m = mv = \text{Cste}$$

3.6 Caractériser l'état d'équilibre d'un système : exemple d'un fluide comprimé par un piston

3.6.1 Équilibre thermique

Def : Une paroi est **diatherme** (ou **diathermane**) si elle est perméable aux transferts thermiques.

Def : Une paroi est **adiabatique** (ou **calorifugée**, ou **athermane**) si elle interdit tout transfert thermique.



Si les parois et le piston sont **diathermes**, $T = T_{ext}$ à l'équilibre. On dit qu'il y a équilibre thermique entre le système et le milieu extérieur : il n'y a alors plus de transfert thermique macroscopique.

Si les parois et le piston sont **adiabatiques**, alors l'état d'équilibre thermodynamique du gaz interne peut être à une température différente de T_{ext} .

3.6.2 Équilibre mécanique

À l'équilibre, la résultante des forces qui s'exercent sur le piston est nulle : on parle d'équilibre mécanique. Si le piston est libre de se déplacer verticalement, alors à l'équilibre, la pression du gaz interne compense l'effet de la pression atmosphérique et du poids du piston. On montre que:

$$P = P_{ext} + \frac{mg}{S}$$

Par l'effet de son poids, le piston contribue à la pression totale par un terme de surpression égal à $\frac{mg}{S}$.

3.6.3 Application

1. Une mole de GP est enfermée dans le cylindre supposé fermé, diatherme et plongé dans l'atmosphère ($P_{ext} = 1 \text{ bar}$, $T_{ext} = 300 \text{ K}$). Calculer son volume V à l'équilibre
2. Même question avec une mole d'eau liquide, assimilée à une phase condensée incompressible indilatable.

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m = 1 \text{ kg}$, $S = 100 \text{ cm}^2$, $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3.7 Diagramme d'état

Un système à l'état d'équilibre thermodynamique est caractérisé par la valeur de ses variables d'état. Un diagramme d'état illustre de manière graphique la manière dont les variables d'état dépendent les unes des autres. Par exemple (P, V) est appelé diagramme de Watt, (P, v) diagramme de Clapeyron et (PV, P) diagramme d'Amagat.

Sur un diagramme d'état, chaque point représente un état d'équilibre thermodynamique.

Une courbe est dite isotherme si, en chaque point de cette courbe, la température de l'état d'équilibre est la même. Les graphiques ci-dessous illustrent pour chaque diagramme l'allure générale des courbes isothermes pour un corps pur. De même, on peut définir des courbes isobares, isochores, etc.

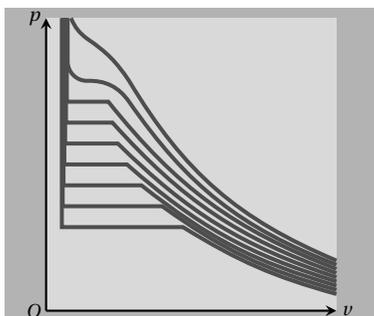


Diagramme de Clapeyron d'un corps pur (les courbes sont des isothermes)

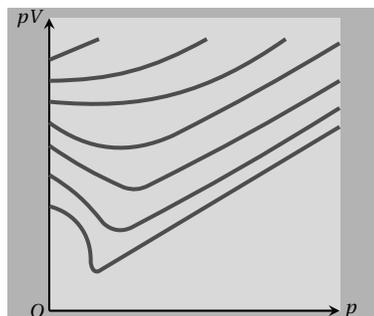


Diagramme d'Amagat d'un corps pur (les courbes sont des isothermes)

4 Énergie interne, capacité thermique à volume constant

4.1 Définitions

Def : L'énergie interne d'un système est définie comme la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle associée aux forces d'interactions entre les particules du système :

$$U = e_{c,micro} + e_{p,int}$$

Def : La capacité thermique à volume constant est définie par :

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

On s'intéresse aux variables d'état qui influencent l'énergie interne :

- Par définition, l'énergie cinétique microscopique est directement reliée à la température du système. Plus T est importante et plus l'énergie interne est grande.
- L'énergie potentielle dépend de l'intensité des interactions intermoléculaires et intramoléculaires. Elle dépend directement du volume car lorsque V varie, les distances intermoléculaires varient et donc l'intensité des interactions à distance aussi.

L'énergie interne d'un système peut donc être interprétée comme une fonction de deux variables d'états, la température et le volume : $U(T, V)$. On l'appelle une **fonction d'état**.

4.2 Gaz parfait : 1° loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $U = U(T)$.

4.2.1 GP monoatomique

Pour un GP monoatomique, on montre, à partir d'une étude microscopique, que :

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

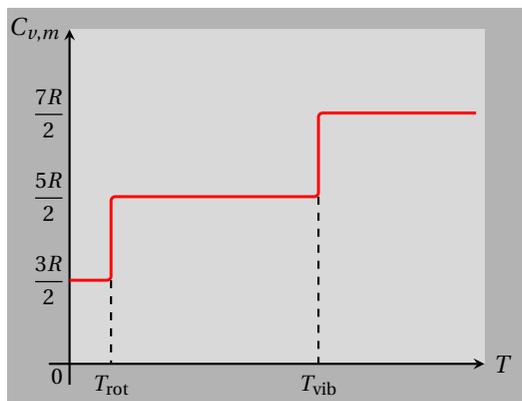
$$C_V = \frac{3}{2} nR$$

4.2.2 GP diatomique

Un GP diatomique est plus complexe à étudier qu'un GP monoatomique car en plus du mouvement de translation du centre de gravité des molécules, il faut prendre en compte :

- le mouvement de rotation de la molécule sur elle-même, à l'origine d'un terme d'énergie cinétique supplémentaire,
- les interactions intramoléculaires (qui dérivent d'une énergie potentielle) et le mouvement de vibration de la molécule autour de sa position d'équilibre (rajoute encore un terme d'énergie cinétique supplémentaire).

On admet que les degrés de liberté de rotation et de vibration ne sont pas toujours disponibles. Ils sont "gelés" en-dessous d'une certaine température, appelée température de gel. Par conséquent, l'expression de $C_{v,m}$ dépend de la température pour un GP diatomique (voir schéma ci-dessous) mais dès qu'on s'éloigne des températures de gel, on peut faire l'approximation que C_V est indépendant de la température.



On retient que généralement $T_{rot} \ll 298 \text{ K} \ll T_{vib}$. Dans les conditions normales, on fait l'approximation que pour un GP diatomique, C_V est indépendant de la température :

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

$$C_V = \frac{5}{2} nR$$

4.3 Phase condensée indilatable et incompressible

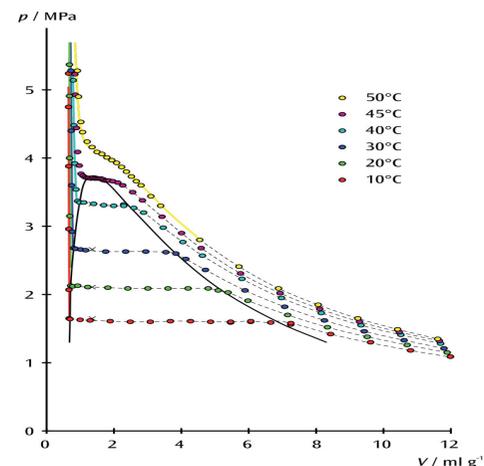
Le volume d'une phase condensée indilatable et incompressible est constant. Ainsi, la seule variable d'état susceptible de faire varier l'énergie interne est la température. Par conséquent, l'énergie interne d'une phase condensée indilatable est incompressible ne dépend que de la température : $U = U(T)$. En général, on observe que les capacités thermiques à volume constant des phases condensées dépendent faiblement de la température. On fera l'hypothèse que celles-ci sont indépendantes de T , ce qui amène à :

$$U(T) = C_V T + \text{Cste}$$

5 Modélisation des gaz et des phases condensées

5.1 Compressibilité d'un liquide et d'un gaz

L'étude des isothermes d'un corps pur en équilibre (appelées **isothermes d'Andrews**) sur un diagramme de Clapeyron (P en fonction du volume massique v) permet de mettre en évidence de manière qualitative la différence de compressibilité entre les liquides et les gaz.



- La zone où les isothermes sont quasiment verticales (v faible) correspond à l'état liquide. Dans cet état, même une forte augmentation de la pression ne fait quasiment pas varier le volume. **Un liquide est très peu compressible.**
- À l'inverse, la zone où les isothermes ont des allures d'hyperbole (v élevé) correspond à l'état gazeux. Alors, une petite variation de pression fait sensiblement varier le volume. **Un gaz est beaucoup plus compressible qu'un liquide.**

Rq : On pourra retenir que dans les conditions usuelles de température et de pression, les gaz sont environ cent mille fois plus compressibles que les liquides.

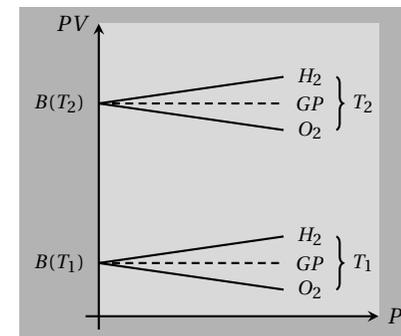
5.2 Gaz réel et gaz parfait : loi de Boyle-Mariotte (1662)

On s'intéresse dans cette partie au comportement d'une mole de différents gaz réels, dont on représente le réseau d'isothermes sur un diagramme d'Amagat dans le domaine des basses pressions.

L'observation expérimentale montre que tous les gaz se comportent de la même manière lorsqu'ils sont infiniment dilués :

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV = B(T)$$

Avec B une grandeur indépendante de la nature du gaz et qui ne dépend **que de la température**.



Pour une pression non nulle, on remarque que le produit PV varie de manière linéaire avec P . Cependant, tant que la pression reste faible (jusqu'à plusieurs bars), cet effet reste faible. On doit néanmoins rajouter un terme correctif dans l'expression de PV :

$$PV = B + AP$$

avec A une grandeur qui dépend de la nature du gaz et de la température. Aux faibles pressions, $AP \ll B$ quelle que soit la température.

Ce comportement commun des gaz aux faibles pression est à l'origine de l'émergence du modèle du gaz parfait, qu'on peut définir en première approche de la manière suivante :

Un gaz parfait obéit rigoureusement à la loi de Boyle-Mariotte à toute pression : **pour une quantité de matière donnée, le produit PV ne dépend que de la température.**

5.3 Équation d'état d'un gaz réel

Le modèle du gaz parfait présente l'avantage d'être décrit simplement de manière mathématique et permet d'obtenir une équation d'état valable à toute pression et température. Cependant, l'étude microscopique d'un gaz réel est extrêmement complexe car il faut tenir compte des interactions à distance entre les molécules et de leur dépendance avec P et T . Une description microscopique complète est inenvisageable, c'est pourquoi on décrit les gaz réels avec des équations empiriques (c'est-à-dire déduites de l'expérience) ou semi-empiriques (les équations sont empiriques mais les coefficients qui interviennent sont exprimés à l'aide d'une étude microscopique). C'est le cas de l'**équation de Van der Waals** :

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

- Le terme nb est appelé **covolume**. À très faible distance, les particules se repoussent les unes les autres. Le volume disponible pour les particules est donc légèrement inférieur au volume total V .
- Le terme $n^2 \frac{a}{V^2}$ est appelé **pression interne**. À longue distance, les interactions entre les particules sont attractives (ces interactions sont dites de Van der Waals). Cet effet implique que la pression réelle est légèrement inférieure à la pression d'un gaz parfait, à la même température.

Rq : L'équation d'état d'un gaz réel est une approximation du comportement du gaz qui n'est généralement valable que dans un certain domaine de température et de pression. Généralement, plus la complexité de l'équation augmente et plus le domaine d'application est étendu.