

Description microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique.

1. Introduction des différentes échelles de description.

1.1. La description macroscopique du système.

a. Définition de l'échelle et description d'un état.

L'échelle macroscopique désigne l'ensemble des propriétés d'un système dont les caractéristiques sont directement observables par un être humain.

On peut considérer que les systèmes restent d'une taille correspondant à l'échelle macroscopique dès lors qu'on pourra en mesurer les dimensions (L) directement, l'ordre de grandeur sera toujours tel que $L \geq 1 \text{ mm}$

Du point de vue macroscopique, le gaz considéré peut être caractérisé par la donnée d'un petit nombre de paramètres observables à cette échelle. On peut citer par exemple : la température T , la pression P , le volume V , La quantité de matière n ... etc ...

b. Paramètres intensifs et paramètres extensifs.

Dans les éléments de description d'un système à l'échelle macroscopique, on distingue deux familles :

- On désigne par le terme extensif les paramètres qui sont additifs lorsqu'on considère un système constitué de plusieurs parties.
 - La masse est un paramètre extensif, si on considère un premier système de masse m_1 puis un second système de masse m_2 , le système global constitué des deux sous parties 1 et 2 présentera une masse totale $m_{\text{tot}} = m_1 + m_2$.
 - Le volume, la quantité de matière sont d'autres exemples de grandeurs extensives.
- On désigne par le terme intensif les paramètres définis en tout point et constants dans un système homogène.
 - La température et la pression sont deux exemples de grandeur intensive.
 - La masse volumique, comme rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

c. Variables d'état, fonctions d'état, équations d'état.

Pour un corps pur :

- on montre qu'il suffit de donner la quantité de matière n , et deux autres paramètres de description pour caractériser entièrement un état du système.
- Ces paramètres peuvent être alors utilisés comme variables d'état pour décrire le système.
- Les autres paramètres sont alors déterminables à l'aide d'équations d'état dépendantes du modèle de description choisi pour le système. Ils sont alors fonctions des variables utilisées pour décrire le système.

Par exemple : Dans le modèle du gaz parfait, on donne la quantité de matière n , on choisit les deux variables d'état (T , V) alors la loi des gaz parfait permet de déterminer la pression vue comme une fonction des deux variables $P(T, V) = \frac{nRT}{V}$

De même l'énergie interne pourra être vue comme une fonction des deux variables $U(T, V)$. Dans ce cas particulier, le modèle du gaz parfait conclut que cette grandeur ne dépend que de la température.

1.2. La description microscopique du système.

a. Définition de l'échelle microscopique et description d'un état.

Pour décrire l'état de n moles d'un corps pur du point de vue microscopique, il faut donner les éléments caractéristiques de chacune des N molécules qui le composent.

- L'ordre de grandeur du nombre N de particules à considérer est énorme. Il peut être évalué pour une quantité de matière de 1 mole à $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ particules.
- Pour une particule, on doit donner ses 3 coordonnées spatiales (x, y, z) et les 3 composantes de son vecteur vitesse (v_x, v_y, v_z). Le système est donc décrit à chaque instant par la donnée de $6N$ paramètres.
- Ces $6N$ paramètres évoluent à une échelle de temps microscopique extrêmement rapide qui est impossible à suivre à l'échelle humaine.

Conclusion : la description microscopique complète d'un système thermodynamique usuel est caractérisée par un très grand nombre de paramètres qui évoluent très rapidement dans le temps. Cependant, seul l'aspect macroscopique est accessible à l'observation à notre échelle et le grand nombre de particules à considérer nous autorise à traiter l'aspect microscopique du système à l'aide de méthodes statistiques.

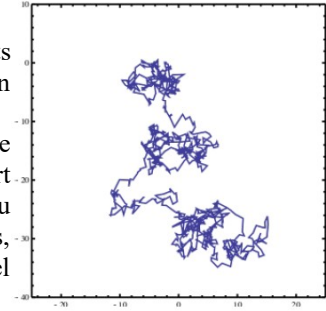
Propriétés : les grandeurs thermodynamiques intensives observées à l'échelle macroscopique sont la signature du comportement collectif moyen des particules qui constituent le système à l'échelle microscopique.

Energie : conversions et transferts

b. Agitation thermique et libre parcours moyen.

Les composants microscopiques de la matière sont animés de mouvements désordonnés qui s'amplifient lorsque la température augmente : c'est l'agitation thermique.

Une des manifestations de l'agitation thermique est le mouvement brownien. Ce phénomène a été décrit pour la première fois en 1827 par le botaniste Robert Brown. De manière générale, lorsqu'on observe des objets de taille de l'ordre du micromètre en suspension dans un liquide, ils suivent des trajectoires erratiques, sous l'effet des chocs permanents avec les molécules de liquide en perpétuel mouvement d'agitation thermique.



Définition : On appelle libre parcours moyen la distance moyenne l parcourue par une particule entre deux chocs successifs lors du mouvement d'agitation thermique.

Les particules étant beaucoup plus proches les unes des autres dans un liquide que dans un gaz, le libre parcours moyen sera beaucoup plus élevé dans un gaz que dans un liquide. On retiendra les ordres de grandeurs suivants :

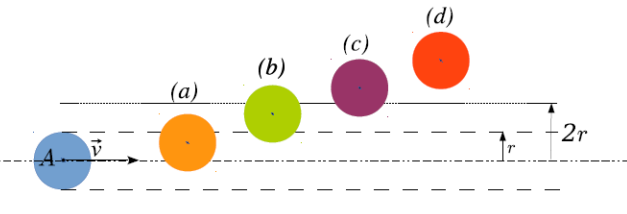
- Dans un liquide, phase condensée, le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance intermoléculaire soit $\approx 10^{-10}m$.
- Dans un gaz, aux températures et pressions usuelles, il est de l'ordre de $\approx 10^{-7}m$.

Modèle de sphères dures. (purement illustratif)

On assimile un atome à une sphère dure de centre A et de rayon r . On considère qu'elle se déplace parmi les autres sphères supposées identiques et fixes.

On note n^* le nombre d'atomes par unité de volume. On considère l'axe défini par le point A et le vecteur vitesse \vec{v} de l'atome étudié.

Au cours de son déplacement l'atome étudié pourra percuter une autre sphère à condition que le centre de cette dernière soit situé à une distance inférieure à $2r$ de l'axe (positions (a) et (b)). Par contre si son centre se trouve au-delà de cette distance $2r$ elle ne sera pas touchée (positions (c) et (d)).



Par définition du libre parcours moyen, le cylindre de longueur l et de rayon $2r$ ne doit être l'occasion que d'une seule collision, et ne doit donc contenir qu'une seule sphère en moyenne.

On en déduit que la densité particulaire s'exprime : $n^* = \frac{1}{V_{cyl}} = \frac{1}{\pi(2r)^2 l}$ d'où $l = \frac{1}{4\pi r^2 n^*}$

Ce modèle grossier permet de retrouver l'ordre de grandeur du libre parcours moyen dans un gaz.

- 1 mole de gaz occupe un volume d'environ 25L à $T_0=25^\circ C=298K$ sous $P_0=1bar$.
- On en déduit que $n^* \approx \frac{N_A}{V} \approx 2,5 \cdot 10^{25} m^{-3}$ Avec le rayon d'une sphère $r \approx 10^{-10} m$ on obtient $l \approx 3 \cdot 10^{-7} m$
- On peut comparer cette valeur à la distance moyenne interatomique $d = \left(\frac{1}{n^*}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 3 \cdot 10^{-9} m$

1.3. Système non homogène. L'échelle mésoscopique.

Les systèmes observés à l'échelle macroscopique ne sont pas nécessairement homogènes. On peut citer comme exemple la pression dans les océans qui augmente en fonction de la profondeur, la pression dans l'océan ne peut pas être définie pour l'ensemble de l'océan.

Pour résoudre ce problème, on introduit l'échelle mésoscopique :

- On découpe le système macroscopique en volume très petits devant l'échelle macroscopique. Du point de vue macroscopique, on assimilera ces volumes mésoscopiques à des volumes élémentaires dV .
- Cependant, chacun de ces volumes mésoscopiques conservera une taille suffisante pour être considéré comme très grand à l'échelle microscopique. Le volume mésoscopique contient alors un grand nombre de particules. On pourra alors considérer que le processus de moyenne est effectif dans ce volume mésoscopique et on pourra définir des grandeurs intensives locales.
- **Par exemple :** On étudie un ballon sonde de volume $V=1m^3$ d'air dans les conditions habituelles de température ($25^\circ C$) et de pression (1bar). La taille macroscopique typique du système est $L=1m$

La taille microscopique typique du système est le libre parcours moyen $l \approx 10^{-7} m$.

On introduit une échelle mésoscopique $\lambda \approx 10^{-4} m$ telle que $l \ll \lambda \ll L$

Dans chaque volume mésoscopique $dV \approx \lambda^3$, on aura un nombre de particules $dn \approx 10^{13}$ largement suffisant pour donner lieu au processus de moyenne et permettre de définir la température locale ou la pression locale (par exemple).

1.4. Etat d'équilibre d'un système thermodynamique.

a. Qu'est ce qu'un état d'équilibre ?

On observe qu'un système thermodynamique isolé placé dans certaines conditions va toujours finir par atteindre un **état dans lequel les grandeurs physiques macroscopiques en tout point de ce système n'évoluent plus au cours du temps**. Cet état particulier est **l'état d'équilibre du système dans les conditions imposées**.

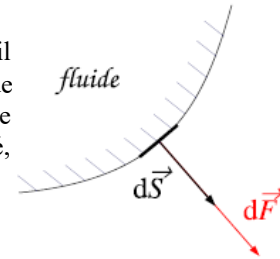
b. Equilibre mécanique.

En particulier, le système atteindra un état d'équilibre mécanique. Dans un système où seules les forces de pression interviennent, l'équilibre mécanique est atteint lorsque la pression est identique dans l'ensemble des sous-parties du système.

Définition mécanique de la pression :

Un fluide au repos exerce sur tout élément de surface dS de la paroi avec laquelle il est en contact, une force élémentaire de pression $d\vec{F}$ normale à cet élément de surface, orientée vers l'extérieur du fluide et de norme proportionnelle à l'aire élémentaire dS . On note P et on appelle pression le facteur de proportionnalité, exprimée en Pascal (Pa) dans les USI : $d\vec{F} = P d\vec{S} = PdS \vec{n}_{ext}$

On retiendra l'ordre de grandeur de la pression atmosphérique $P_{atm} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.



c. Equilibre thermique.

La température est liée à la sensation subjective de chaud/froid. Quand on place un corps chaud au contact d'un corps froid, ils évoluent spontanément vers une homogénéisation des températures. On atteint l'équilibre thermique et les températures des deux corps sont égales.

On énonce le principe zéro de la thermodynamique : Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.

Ceci rend possible le repérage des températures par comparaison avec des systèmes de référence et la construction d'échelle de température.

Parmi ces échelle, on peut mettre en évidence la construction de l'échelle de température absolue. :

- On a observé que tous les thermomètres à gaz utilisés à très basse pression présentaient des échelles de températures très voisines. Cette propriété s'explique car le gaz réel étudié tend à se comporter comme un gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro. Tous les gaz respectent alors la LGP $PV = nRT$
- La température devient une grandeur mesurable via les thermomètres à gaz pour laquelle on peut définir une unité. Il existe désormais une température absolue. Reste à fixer l'unité de température, que l'on nommera le kelvin noté K.
- L'étude des thermomètres à gaz permis finalement de fixer par convention la température du point triple de l'eau à 273,16K de manière à ce que l'écart de température absolue entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau sous une pression de 1bar soit de 100 K. La température absolue coïncide alors par simple translation avec l'échelle Celsius : $\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$

Remarque : même si les thermomètres à gaz sont à la base de la construction de l'échelle absolue de température, ils ne sont pas du tout utilisables en pratique.

2. Etude cinétique des gaz parfaits.

2.1. Description du modèle et hypothèses associées.

On considère un gaz monoatomique pur homogène contenant N atomes, occupant un volume V à l'équilibre thermodynamique. On introduit alors pour la densité particulière du gaz $n^* = \frac{N}{V}$

Dans le modèle du gaz parfait, on fait les hypothèses suivantes :

- Les particules sont ponctuelles. Dans un gaz réel, une particule occupe un volume petit mais non nul.
- Les particules ne présentent aucune interaction. Dans un gaz réel, les particules interagissent souvent très faiblement.

2.2. Distribution des vitesses dans ce gaz.

Le gaz contient un nombre N de particules extrêmement grand. Il est donc impossible de faire une description exacte de l'état microscopique du système à chaque instant. En revanche, le grand nombre de particules nous autorise à faire une analyse statistique de ces états microscopiques et en particulier de la distribution des vitesses des particules. Ainsi, on peut étudier la loi de probabilité qu'une particule présente une certaine vitesse \vec{v} .

Les caractéristiques générales de la distribution des vitesses dans le gaz sont les suivantes :

- elle est **homogène**, elle sera la même quelque-soit la position dans le système étudié.
- elle est **isotrope**, toutes les directions sont équiprobables. La vitesse moyenne des particules sur l'ensemble du gaz est alors nulle.

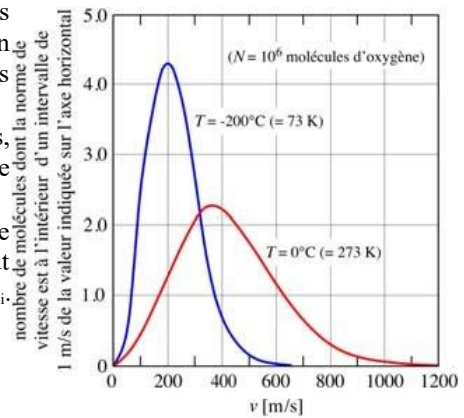
Energie : conversions et transferts

On caractérise alors cette loi de distribution des vitesses par les grandeurs moyennes associées. Pour illustrer les notions abordées, on va considérer un gaz à la température T, et la distribution des vitesses associées :

- En réalité, on observe une distribution continue des vitesses, qui peuvent prendre n'importe quelle valeur avec une probabilité $p(v)dv$ de présenter une vitesse v à dv près.
- On va prendre un modèle simplifié dans lequel on suppose que la distribution des vitesses est discrète, et qu'elle ne peut prendre que k valeurs différentes v_i avec une probabilité p_i . $\{v_i, p_i, i \in [1, k]\}$

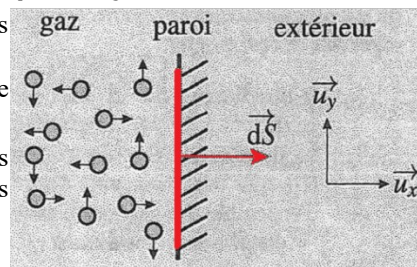
La vitesse moyenne s'exprime alors $\langle v \rangle_T = \sum_{i=1}^k p_i v_i$

La vitesse quadratique moyenne notée u est définie par : $u^2 = \sum_{i=1}^k p_i v_i^2$ (on verra que c'est elle qui est intéressante)

**2.3. Pression cinétique d'un gaz et vitesse quadratique moyenne.**

Pour établir le lien entre la pression dans un gaz et la distribution des vitesses dans ce gaz, on utilise le modèle suivant :

- On considère la distribution des vitesses est discrète introduite précédemment $\{v_i, p_i, i \in [1, k]\}$.
- On considère que l'hypothèse isotrope se traduit par des molécules ne peuvent se déplacer que selon les 6 orientations suivantes $(-\vec{e}_x, \vec{e}_x, -\vec{e}_y, \vec{e}_y, -\vec{e}_z, \vec{e}_z)$.



On considère alors une particule de type i qui vient frapper la paroi élémentaire d'aire dS dans l'intervalle de temps $[t, t+\delta t]$.

- Avant le choc, elle se dirige vers la paroi dans la direction et le sens de (Ox) .
- Après qu'elle ait subi un choc qu'on suppose élastique avec la paroi elle repart avec la même vitesse dans la même direction mais dans le sens opposée.
- le bilan de quantité de mouvement pour cette particule s'écrit : $\vec{p}_{\text{après}} - \vec{p}_{\text{avant}} = (-mv_i \vec{e}_x) - (mv_i \vec{e}_x)$
- La 2LN affirme alors que $\frac{\vec{p}_{\text{après}} - \vec{p}_{\text{avant}}}{\delta t} = \delta \vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}}$
- Le principe des actions réciproques implique alors $\delta \vec{F}_{\text{particule} \rightarrow \text{paroi}} = \frac{2mv_i}{\delta t} \vec{e}_x$

On détermine alors le nombre de particules de type i qui frappent la paroi pendant l'intervalle de temps δt :

- La densité particulaire est n^* , la densité de particules présentant une norme de vitesse v_i est alors $n^* p_i$ et l'isotropie implique que la densité de particules ayant une vitesse v_i dirigée vers la paroi $n^* \frac{p_i}{6}$.
- Pour que ces particules impactent la surface étudiée pendant δt , elles doivent être dans le volume s'appuyant sur la surface dS et de hauteur $v_i \delta t$ exprimé par $\delta V_i = dS v_i \delta t$
- On en déduit le nombre de particules qui frappent la paroi pendant δt avec la vitesse v_i $N_i = n^* \frac{p_i}{6} (dS v_i \delta t)$

On déduit des deux considérations précédentes :

- la force totale exercée sur la paroi par les particules présentant une vitesse v_i : $\delta \vec{F}_i = N_i \delta \vec{F}_{\text{part} \rightarrow \text{paroi}} = mn^* \frac{p_i}{3} v_i^2 dS \vec{e}_x$
- Puis la force totale exercée sur la paroi par le gaz en sommant sur les différentes valeurs de vitesse $\delta \vec{F} = \sum_{i=1}^k \delta \vec{F}_i = \sum_{i=1}^k \left(mn^* \frac{p_i}{3} v_i^2 dS \vec{e}_x \right) = m \frac{n^*}{3} u^2 dS \vec{e}_x$
- Et finalement la pression dans le gaz définie par $\delta \vec{F} = P dS \vec{e}_x = m \frac{n^*}{3} u^2 dS \vec{e}_x$ d'où $P = m \frac{n^*}{3} u^2$

Conclusion : la pression cinétique s'exprime en fonction de la densité particulaire n^* de la masse m d'une particule et de la vitesse quadratique moyenne u des particules : $P = m \frac{n^*}{3} u^2$

2.4. Température cinétique et vitesse quadratique moyenne.

La notion d'agitation thermique, présentée dans la première partie de ce cours, fait le lien entre la température, paramètre intensif observable à l'échelle macroscopique et la distribution des vitesses dans le gaz étudiée.

L'idée vient naturellement d'introduire une définition de la température en lien avec cette agitation thermique.

Définition : La température cinétique T dans un gaz parfait monoatomique est reliée à l'énergie cinétique moyenne $\langle E_C \rangle$ acquise par une molécule du gaz sous l'effet de l'agitation thermique par la relation :

$$\langle E_C \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{où } k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \text{ est la constante de Boltzmann. La température } T \text{ s'exprime en Kelvin (K)}$$

On peut relier cette énergie cinétique moyenne aux caractéristiques de la distribution des vitesses dans le gaz :

- L'énergie cinétique d'une molécule du gaz présentant une vitesse v_i s'exprime $E_{C,i} = \frac{1}{2} m v_i^2$.
- L'énergie cinétique moyenne s'exprime alors à l'aide de la loi de probabilité :

$$\langle E_C \rangle = \sum_{i=1}^k p_i E_{C,i} = \sum_{i=1}^k p_i \left(\frac{1}{2} m p_i v_i^2 \right) = \frac{1}{2} m u^2 \quad \text{Conclusion : } \langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

- On en déduit la vitesse quadratique moyenne pour le gaz parfait monoatomique lorsque la température

$$\text{est } T : u = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \quad \text{Pour l'Hélium } M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1} \text{ à } T = 298 \text{ K} : u = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} \approx 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

2.5. Relation constitutive, équation d'état : la loi des gaz parfaits.

On reprend les relations établies au 2.3 et au 2.4 : $P = m \frac{n^*}{3} u^2$ et $\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$

On obtient la relation constitutive du gaz parfait monoatomique : $PV = Nk_B T = nRT$

Conclusion : La loi des gaz parfait se déduit de l'étude cinétique d'un gaz parfait monoatomique, c'est la relation constitutive du gaz parfait et c'est une équation d'état reliant les paramètres P , V et T .

$PV = Nk_B T = nRT$ Où R est la constante des gaz parfaits : $R = k_B N_A = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Quelques ordres de grandeur usuels à connaître :

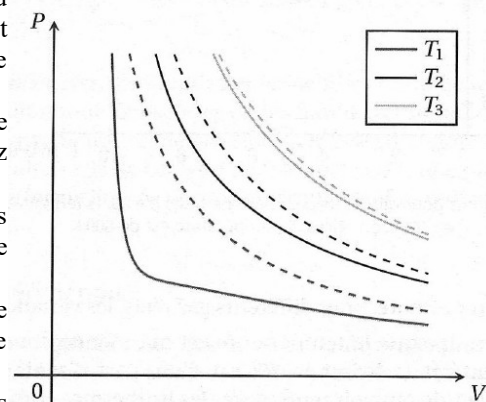
- Volume molaire d'une mole de gaz parfait sous une pression de 1 bar à 25°C (298,15K) :
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 298,15 \text{ K}$, on obtient un volume molaire $V_M = V/n \approx 25 \text{ L.mol}^{-1}$.
- Volume molaire d'une mole de gaz parfait sous une pression de 1 bar à 0°C (273,15K) :
 $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 273,15 \text{ K}$, on obtient un volume molaire $V_M = V/n \approx 22,7 \text{ L.mol}^{-1}$.

2.6. Observations de l'écart entre le modèle du gaz parfait et les gaz réels.

Pour comparer le comportement des gaz réels par rapport au modèle du gaz parfait, on peut tracer les courbes donnant l'évolution de la pression P dans le gaz, lorsqu'on fait varier le volume à température constante.

On observe alors sur le diagramme (P, V) dit de Clapeyron l'allure des courbes qu'on appelle des isothermes. En trait plein, le gaz réel, en trait pointillé le modèle du gaz parfait.

- On constate qu'à température élevée, l'écart entre les isothermes du gaz parfait et du gaz réel est plus faible pour toutes les valeurs du couple (P, V).
- Quelle que soit la température, on constate qu'à volume élevé, les courbes pour le gaz parfait et le gaz réel se rapprochent.

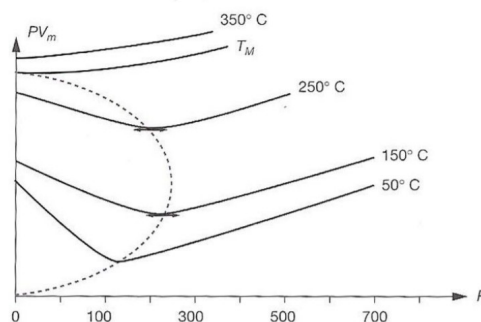


On peut comprendre ces observations à partir des éléments suivants :

- L'écart entre le gaz réel et le gaz parfait tient essentiellement à l'énergie d'interaction des particules E_{int} .
- Si $E_C \gg E_{\text{int}}$, l'écart entre le gaz parfait et le gaz réel est faible.
- Lorsque T augmente à volume constant, l'énergie cinétique augmente alors que E_{int} reste du même ordre de grandeur. Le comportement du gaz réel se rapproche donc de celui du gaz parfait.
- Lorsque V augmente, à température constante, la distance entre particule augmente et E_{int} diminue. Le comportement du gaz réel se rapproche donc de celui du gaz parfait.

La lecture de ces courbes n'est pas toujours aisée, on leur préfère souvent les courbes isothermes dans le diagramme d'Amagat où on représente le produit PV en fonction de P.

Le diagramme ci-contre présente les isothermes dans le diagramme d'Amagat pour le dioxyde de carbone à différentes températures.



- Lorsque la température est constante, le modèle du gaz parfait conduit à une courbe isotherme horizontale puisque $(PV) = (nR) * T$ ne dépend pas de P.
- L'observation de l'écart du comportement réel par rapport à celui du gaz parfait est alors facilitée.
- Sur l'exemple exposé, on observe effectivement que le dioxyde de carbone présente un comportement qui s'écarte de celui du gaz parfait, avec des caractéristiques différentes selon les conditions d'étude.

3. Présentation des phases condensées (solide et liquide).

3.1. Description d'une phase condensée.

On appelle phase condensée un solide ou un liquide. Elle se distingue de la phase gazeuse car elle est beaucoup plus dense et beaucoup moins compressible. La masse volumique d'une phase condensée est environ 10^3 fois plus élevée que celle d'une phase gazeuse.

Exemple : le volume d'une mole d'eau sous les conditions usuelles de température et de pression est déterminable par la masse volumique $\rho = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ et la masse molaire de l'eau $M_e = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui donne un volume molaire $V_M = M_e / \rho = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce volume molaire est bien 10^3 fois plus faible que pour un gaz.

3.2. Dilatation sous l'effet de la température.

Quand on chauffe un corps, sous une pression donnée, son volume augmente : c'est le phénomène de dilatation. Une variation de température δT , à P fixée, se traduira par une variation relative de volume $\delta V/V$. On peut quantifier ce phénomène en introduisant le coefficient de dilatation isobare.

Définition : On appelle coefficient de dilatation isobare exprimé en K^{-1} le facteur $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

- Avec le modèle du gaz parfait $V = \frac{nRT}{P}$ d'où $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$ et $\alpha = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T} \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
- Pour les liquides, on mesure des coefficients de dilatation de l'ordre de 10^{-3} K^{-1} mais à partir d'un volume plus faible.
- Pour les solides, on mesure des coefficients de dilatation de l'ordre de 10^{-5} K^{-1} .

3.3. Compressibilité sous l'effet de la pression.

Quand on augmente la pression, à température donnée, le volume diminue. Pour une phase condensée il faut augmenter considérablement la pression pour observer une infime variation de volume.

Une variation de pression δP se traduira par une variation relative de volume $\delta V/V$. On peut quantifier ce phénomène en introduisant le coefficient de compressibilité isotherme.

Définition : On appelle coefficient de compressibilité isotherme exprimé en Pa^{-1} $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

- Avec le modèle du gaz parfait : $V = \frac{nRT}{P}$ d'où $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$ et $\chi_T = \frac{1}{P} \approx 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$
- Pour les liquides, on mesure des coefficients de compressibilité de l'ordre de 10^{-10} Pa^{-1} .
- Pour les solides, l'ordre de grandeur des coefficients de compressibilité mesurés est de 10^{-12} Pa^{-1} .

3.4. Modèle de la phase condensée indilatable, incompressible.

Dans les études thermodynamiques menées cette année, et pour éviter des développements calculatoires excessifs, on prendra des modèles simples pour décrire les différentes phases du système considéré :

- Pour les phases gaz, on prendra le modèle du gaz parfait vu dans le paragraphe précédent.
- Pour les phases condensées, qu'il s'agisse de liquide ou de solide, le modèle de phase condensée « parfaite » ou « idéale » est désigné par les deux propriétés : indilatable et incompressible.

L'équation d'état d'une phase condensée indilatable et incompressible s'écrit $V = nV_m$:

- Elle traduit le fait que son volume ne dépend que de la quantité de matière n et du volume molaire V_m de cette phase.
- Le volume de la PCII est indépendant de la température et de la pression dans le système.

4. Energie interne et capacité thermique à volume constant.

4.1. Introduction de ces notions.

a. Introduction de l'énergie interne.

L'énergie interne est une grandeur énergétique que l'on associe à un système thermodynamique et qui se déduit des lois de la mécanique classique. On considère l'énergie mécanique totale des N particules constituant le gaz. On peut l'exprimer de manière générale sous la forme suivante : $E_M = E_C + E_P$

Si le gaz est globalement immobile (comme supposé jusqu'à maintenant), l'énergie cinétique s'identifie avec l'énergie d'agitation thermique des particules. Si le gaz présente un mouvement global macroscopique, on peut décomposer l'énergie cinétique en une énergie cinétique de translation $E_C(\text{macro})$ du centre d'inertie du gaz et une énergie cinétique microscopique E_C^* qu'on identifie avec l'énergie d'agitation thermique.

On peut également distinguer dans les énergies potentielles, l'énergie potentielle d'interaction entre les particules du gaz qu'on désigne par E_{inter} et les énergies potentielles du système étudiées à l'échelle macroscopique avec les méthodes introduites dans le cours de mécanique comme l'énergie potentielle gravitationnelle.

De manière générale, on pourra décomposer l'énergie mécanique totale d'un système m sous la forme $E_M = E_C(\text{macro}) + E_P(\text{macro}) + E_C^* + E_{\text{inter}}$

On introduit alors l'énergie interne en regroupant tous les termes associés aux phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique dans le système étudié en la réécrivant $E_M = E_C(\text{macro}) + E_P(\text{macro}) + U$.

On appelle U l'énergie interne, elle s'exprime en Joule, c'est une fonction d'état extensive du système.

b. Introduction de la capacité thermique à volume constant.

Pour un système thermodynamique ne comportant qu'une seule phase, la fonction d'état énergie interne dépend naturellement des deux paramètres d'état température T et volume V . Nous expliquerons cette propriété plus tard dans le cours. Dans les modèles au programme, l'énergie interne ne dépend que de la température T , on doit donc décrire le lien entre l'énergie interne et la température, on introduit pour cela la capacité thermique à volume constant.

Définition : La capacité thermique à volume constant d'un système est la dérivée partielle de la fonction d'état énergie interne pour les variables d'état (T, V) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ Elle s'exprime en $J.K^{-1}$ c'est une grandeur extensive.

On définit la capacité thermique molaire par $C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ (n est la quantité de matière)

Et la capacité thermique massique par $c_V = \frac{C_V}{m} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$ en $J.K^{-1}.kg^{-1}$ (m est la masse)

Pour un système évoluant à volume constant $dU = C_V dT = n C_{V,m} dT = m c_V dT$

entre deux états de même volume et de température T_1 et T_2 $U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$

4.2. Cas du gaz. Modèle du gaz parfait.

Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, l'énergie potentielle d'interaction est nulle. L'énergie interne se déduit de l'expression de l'énergie cinétique d'agitation thermique du système :

$$U = E_C^* + E_{\text{inter}} = N \langle E_C \rangle + 0 = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT$$
 Sa capacité thermique à volume constant est alors $C_V = \frac{3}{2} nR$

Pour le gaz parfait diatomique à température ambiante, l'énergie interne peut être estimée par : $U = \frac{5}{2} nRT$ Sa

capacité thermique à volume constant est alors $C_V = \frac{5}{2} nR$

On retiendra que pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température.

On dit que le gaz parfait respecte la première loi de Joule. $(U_2 - U_1)_{GP} = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,GP} dT = C_{V,GP} (T_2 - T_1)$

4.3. Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible.

Pour un solide ou un liquide, on utilise en général le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable. Le volume des phases condensées dans notre modèle ne varie donc jamais, et il est toujours fixé.

On retiendra que pour une phase condensée indilatable et incompressible, l'énergie interne ne dépend que de la température.

On dit que la PCII respecte la première loi de Joule. Alors $(U_2 - U_1)_{PCII} = C_{V,PCII} (T_2 - T_1)$

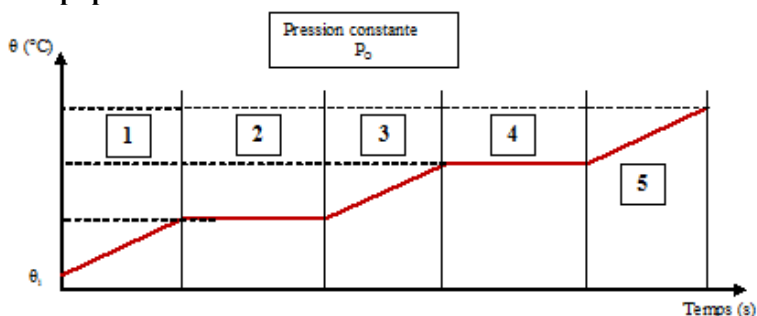
Contrairement au cas du gaz parfait, on ne retiendra aucune expression pour C_V .

5. Etats d'équilibre d'un corps pur diphasé.

5.1. Etude des courbes de chauffe.

a. Le diagramme d'état (P,T) d'un corps pur.

Lorsqu'on fournit à un corps pur (par exemple de l'eau) un transfert thermique, on observe à pression constante P_0 (par exemple 1 atmosphère $\approx 1\text{bar}$), une courbe d'évolution de la température qui présente l'allure suivante.

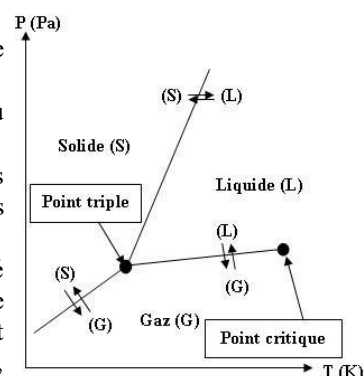


- Lors des étapes 1, 3 et 5, on observe une seule phase dans le système étudié (le solide puis le liquide puis le gaz) et le transfert thermique fourni entraîne l'augmentation de la température du système.
- Lors des étapes 2 et 4, on observe deux phases dans le système (système solide-liquide puis système liquide-gaz). Le transfert thermique fourni n'entraîne plus d'augmentation de température mais la réalisation du changement de phase (fusion puis vaporisation).

En faisant varier la pression pour laquelle on construit la « courbe de chauffe » du composé chimique pur considéré, on peut alors construire son diagramme (P,T).

Pour les corps purs usuels, le diagramme (P,T) présente l'allure ci contre :

- On peut désigner trois domaines du plan dans lesquels le système ne présente qu'une phase.
- On observe trois courbes le long desquels sont situés les états du système où deux phases sont présentes.
- Les trois courbes se croisent en un unique point, donnant les conditions dans lesquelles on peut observer les trois phases présentes en même temps qu'on note T et qu'on appelle point triple.
- La courbe d'équilibre (liquide-gaz) présente un point extrême appelé point critique (noté C) du corps pur au-delà duquel les phases liquide et vapeur ne peuvent plus être distinguées. Au-delà de ce point critique, on observe une seule phase qui n'est ni liquide, ni gazeuse, on parle de phase fluide (ou fluide supercritique).

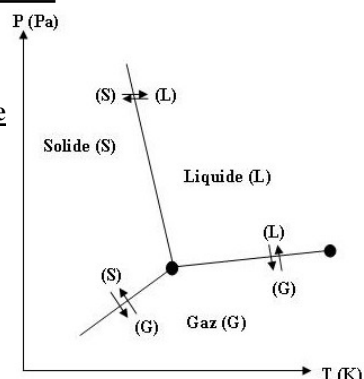


Pour la plupart des corps purs, les trois courbes présentent une pente positive.

Pour les exceptions, dont l'eau, la courbe d'équilibre solide-liquide présente une pente négative.

Pour l'eau, les coordonnées du point triple sont ($P=611\text{Pa}$, $T=273,16\text{K}$).

Pour l'eau, le point critique se situe aux coordonnées ($P=218\text{bar}$, $T=647\text{K}$).



5.2. Description d'un corps pur sous deux phases, variables d'état associées.

a. Quantités de matière, et choix entre T et P.

Pour décrire un système composé d'un corps pur sous deux phases I et II, il faut donc donner :

- La nature des phases en présence et la quantité de matière de corps pur dans ces deux phases.
- On a alors deux choix possibles :
 - Premier choix : on donne la température T du système. D'après le diagramme (P,T) du corps pur, la pression est alors fixée.
- ❖ $P_{S-L}(T)$ est appelée pression d'équilibre solide-liquide de ce corps pur à la température T.
- ❖ $P_{S-G}(T)$ est appelée pression d'équilibre solide-gaz de ce corps pur à la température T.
- ❖ $P_{L-G}(T)$ est appelée pression d'équilibre liquide-gaz de ce corps pur à la température T, on parle aussi de pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$ du corps pur à la température T.

- Second choix : on donne la pression P du système. D'après le diagramme (P,T) du corps pur, la température est alors fixée.
- ❖ $T_{\text{fus}}(P)$ est la température de fusion du solide à la pression P.
- ❖ $T_{\text{vap}}(P)$ est la température de vaporisation du liquide à la pression P.
- ❖ $T_{\text{sub}}(P)$ est la température de sublimation du solide à la température P.

b. Fractions ou titres.

Pour décrire un système sous deux phases I et II, on peut également donner en plus de (T ou P) la quantité de matière totale de corps pur étudié et introduire les fractions ou titres molaires de chaque phase :

- La fraction ou le titre molaire x_I de la phase I est définie par $x_I = \frac{n_I}{n_I + n_{II}}$ de même $x_{II} = \frac{n_{II}}{n_I + n_{II}}$

On constate alors immédiatement que $x_I + x_{II} = 1$ et qu'un système composé d'un corps pur sous deux phases est décrit par la donnée de (T, n_I , n_{II}) ou (T, n, x_I) ou des variations en remplaçant T par P.

- On utilise aussi la fraction ou le titre massique $w_I = \frac{m_I}{m_I + m_{II}}$ de même $w_{II} = \frac{m_{II}}{m_I + m_{II}}$

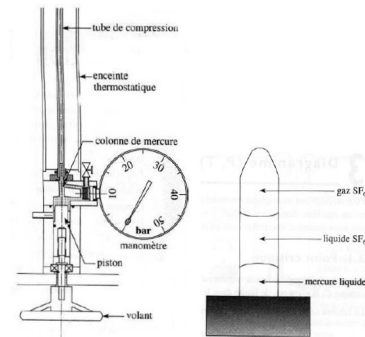
On constate alors immédiatement que $w_I + w_{II} = 1$ et qu'un système composé d'un corps pur sous deux phases est décrit par la donnée de (T, m_I , m_{II}) ou (T, m, w_I) ou des variations en remplaçant T par P.

5.3. Diagramme de Clapeyron de l'équilibre liquide-vapeur.

a. Etude expérimentale.

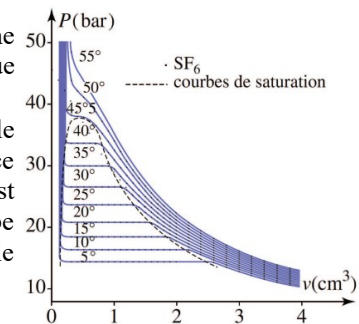
Pour étudier expérimentalement le changement de phase liquide↔vapeur d'un corps pur, on dispose d'une machine contenant une quantité de matière (ou encore une masse) fixe de SF₆ pur placée dans une éprouvette graduée en cm³ dont on peut faire varier le volume en agissant sur un volant qui fait monter ou descendre dans la colonne du mercure liquide. Un manomètre permet alors de relever la pression dans le système.

En faisant circuler dans l'enceinte entourant le système un courant d'eau de température régulée, on peut réaliser le relevé de la courbe donnant la pression en fonction du volume $P=f(V)$ lorsque la température est fixée, construisant ainsi des courbes nommées **isothermes d'Andrews** sur le diagramme de Clapeyron.



On observe selon la valeur de la température deux types de comportement :

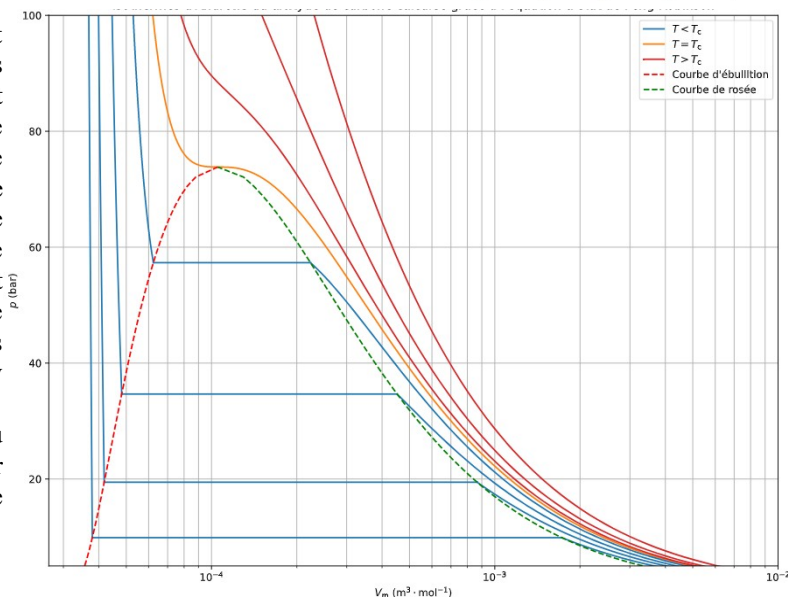
- Si $T > T_c$ la température critique du corps pur, la pression du système décroît strictement en fonction du volume. On observe également que le système ne présente qu'une phase de type fluide supercritique.
- Si $T < T_c$, la courbe décroît d'abord rapidement, on observe une seule phase de type liquide. Puis un palier apparaît, l'évolution le long de ce palier accompagne la vaporisation progressive du corps pur qui est alors présent sous deux phases (liquide et vapeur). Pour finir, la courbe décroît à nouveau mais plus lentement, on observe alors dans le système une seule phase de type vapeur.



b. Conclusion.

Le comportement de ce corps pur est celui qu'on observe pour toutes les transitions liquide-vapeur, on peut alors renseigner le diagramme de Clapeyron théorique associé comme le montre la figure suivante où on utilise les variables intensives (P, V_m), V_m le volume molaire, ce qui permet de généraliser les résultats qui deviennent indépendants de la quantité de matière. On peut aussi représenter ces diagrammes en fonction de (P,v), v volume massique.

Ci contre, on donne l'exemple du diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur du dioxyde de Carbone.



Energie : conversions et transferts

Sur ce diagramme, on fait les observations suivantes et on introduit les définitions suivantes :

- Les isothermes pour $T < T_C$ présentent un plateau à la pression $P_{\text{sat}}(T)$ lorsque le système est diphasé.
- Le tracé de la courbe composée des point A donnant l'extrémité à faible volume du plateau forme la courbe d'ébullition où le système est composé de liquide et « d'une bulle de gaz ».
- Le tracé de la courbe composée des points B donnant l'extrémité à grand volume du plateau forme la courbe de rosée où le système est composé de vapeur et « d'une goutte de liquide ».
- Les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au point critique du corps pur. La réunion de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée constitue la courbe de saturation.
- Sous la « cloche » de la courbe de saturation, on trouve les états diphasés liquide-vapeur du corps pur. A la gauche, on trouve l'état liquide, à la droite on trouve l'état vapeur.
- Pour finir, l'isotherme critique passe par le point C, où elle présente une tangente horizontale. Elle délimite alors les domaines des phases liquide, vapeur et fluide supercritique.

5.4. Exploitation du diagramme de Clapeyron.**a. Volums massiques et variation en fonction de T et P.**

A une température donnée, le point A présente une abscisse $V_{m,L}$ qui est le volume molaire de la phase liquide et le point B présente une abscisse $V_{m,G}$ qui est le volume molaire de la phase vapeur.

On constate que si on est suffisamment loin du point critique, la courbe d'ébullition est nettement plus pentue que la courbe de rosée ce qui signifie que $V_{m,L}(T)$ varie nettement moins vite que $V_{m,G}(T)$. Cette observation confirme le caractère nettement moins dilatable de la phase liquide par rapport à la phase vapeur.

On constate également dans le domaine du liquide que les isothermes sont fortement décroissantes et qu'elles décroissent plus lentement dans le domaine du gaz. Cette observation confirme que la phase liquide est nettement moins compressible que la phase vapeur.

b. Loi des moments.

On considère un système sous deux phases représenté par le point M dans le diagramme de Clapeyron précédent. Il est donc constitué d'une quantité de matière n_L de corps pur en phase liquide et d'une quantité de matière n_G de corps pur en phase vapeur. La quantité de matière totale du système est alors $n = n_L + n_G$

Le volume est une grandeur extensive et s'exprime par conséquent $V = n_L V_{m,L} + n_G V_{m,G}$

D'autre part, si on note V_m le volume molaire du système global $V = n V_m$

On obtient alors la relation $V_m = x_L V_{m,L} + x_G V_{m,G}$ le volume molaire global est le barycentre de $V_{m,L}$ et $V_{m,G}$ affectés des points relatifs correspondant aux titres molaires des deux phases.

La loi des moments propose une interprétation graphique de cette relation :

Sur le diagramme de Clapeyron $\overline{AM} = V_m - V_{m,L}$; $\overline{MB} = V_{m,G} - V_m$; $\overline{AB} = V_{m,G} - V_{m,L}$

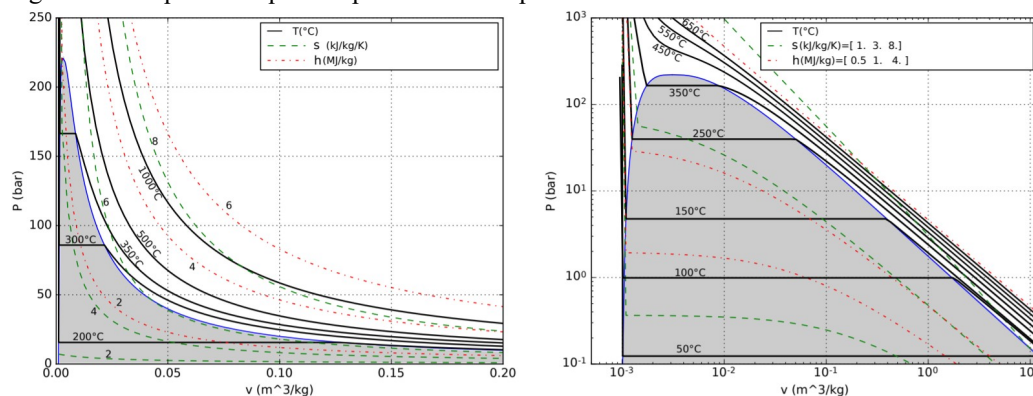
On obtient alors la relation $x_L \overline{MA} + x_G \overline{MB} = 0$ on l'appelle lois des moments.

On obtient par lecture graphique sur un diagramme (P, V_m) $x_L = \frac{V_m - V_{m,L}}{V_{m,G} - V_{m,L}} = \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}$ et $x_G = \frac{V_{m,G} - V_m}{V_{m,G} - V_{m,L}} = \frac{\overline{AM}}{\overline{AB}}$

5.5. Equilibre liquide vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte.

Lorsqu'on considère de l'eau liquide en présence de l'atmosphère terrestre sous une pression de 1 bar, à la température usuelle, on observe un phénomène d'évaporation.

Etudions le diagramme d'équilibre liquide vapeur de l'eau représenté ci-dessous.



- On retrouve que la température d'ébullition de l'eau sous 1 bar est $T_{\text{eb}} = 100^\circ\text{C}$. Ce qui est équivalent à dire que la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de 100°C est $P_{\text{sat}} = 1 \text{ bar}$.
- Si on maintient cette température et que la pression est inférieure à 1 bar, il n'existe pas d'état d'équilibre contenant de l'eau liquide. On en déduit que l'eau s'évapore pour passer en phase gaz.

Energie : conversions et transferts

Que se passe-t-il pour des températures inférieures ? Par exemple à 25°C

- La pression de saturation de l'eau est $P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C})=3,2 \cdot 10^3 \text{Pa}$. La pression de la vapeur d'eau en équilibre avec la phase liquide eau est donc $P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C})=3,2 \cdot 10^3 \text{Pa}$.
- Si la pression en eau est inférieure dans l'atmosphère, l'eau liquide s'évapore.

Il faut introduire deux pressions différentes pour décrire l'état du système :

- La pression totale de l'atmosphère $P_{\text{atm}} \approx 1 \text{ bar}$.
- La pression en eau dans l'atmosphère P_{eau} , on parle de pression partielle en eau dans le gaz.

Définition : on appelle pression partielle P_i en une espèce chimique i en phase gaz, la pression qui serait mesurée dans le gaz en conservant cette seule espèce chimique.

Propriété : Dans le modèle du gaz parfait, la pression totale du gaz est alors la somme des pressions partielles pour les différents constituants du gaz.

Revenons alors à la situation de départ, l'étude de l'équilibre thermodynamique de l'eau liquide en présence d'une atmosphère à 25°C :

- Lorsque $P_{H_2O} < P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C})$, l'eau liquide n'est pas stable, et s'évapore.
- Lorsque $P_{H_2O} = P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C})$ l'eau liquide est stable en équilibre avec l'eau vapeur.
- Si $P_{H_2O} > P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C})$, l'eau vapeur n'est pas stable et elle se liquéfie.

On traduit ce phénomène dans le langage courant par la notion d'humidité relative :

- Lorsque l'atmosphère présente un taux d'humidité de 34%, cela veut dire que la pression partielle en eau est de $0,34 \cdot P_{\text{sat}}(25^\circ\text{C})$ et que l'eau liquide s'évapore. On est alors dans une atmosphère très sèche, et la transpiration qui serait émise par un corps humain par exemple s'évaporerait rapidement.
- Lorsque l'atmosphère présente un taux d'humidité de 100%, l'eau liquide en contact avec cette atmosphère est à l'équilibre et il n'y a donc aucune évaporation. La transpiration qui serait émise par un corps humain ne s'évaporerait pas.

Capacités exigibles

- Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Connaître quelques ordres de grandeurs de libres parcours moyens.
- Utiliser un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète de vitesse pour montrer que la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulaire et à la vitesse quadratique moyenne au carré.
- Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
- Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
- Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique.
- Connaître quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.
- Connaître et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
- Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température.
- Savoir que $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.
- Savoir que $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée indilatable et incompressible.
- Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.
- Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron et d'Amagat.
- Analyser un diagramme de phase expérimental (P,T).
- Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- Positionner les phases dans les diagrammes (P,T) et (P,v).
- Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme (P,v).
- Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'une atmosphère inerte.