

T1 : Systèmes thermodynamiques



| Notions et contenu | Capacités exigibles |
|--|---|
| Descriptions microscopiques et | macroscopiques d'un système à l'équilibre. |
| Echelles microscopiques et macroscopiques | Citer l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro |
| Système thermodynamique | Définir si un système est ouvert, fermé, isolé. |
| Etat d'équilibre d'un système thermodynamique soumis aux seules forces de pression: variables d'état, fonctions d'état, équation d'état. Exemples d'un gaz réel aux faibles pressions et d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable. Grandeur extensive, grandeur intensive. | Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat. Utiliser l'équation d'état des gaz parfaits, l'interpréter à l'échelle microscopique. Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique. Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de température et de pression. |
| Énergie interne d'un système d'un gaz parfait monoatomique. Extension qualitative aux gaz parfaits polyatomiques. Capacité thermique C_v d'un gaz parfait. | Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température. Utiliser $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait. |
| Énergie interne et capacité thermique C_v d'une phase condensée considérée incompressible et indilatable. | Utiliser $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable. |
| Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases (P, T). Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P, v), titre. | 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). |

I- DU MICROSCOPIQUE AU MACROSCOPIQUE

Deux descriptions de la matière.

La description de la matière peut être faite **au niveau microscopique ou au niveau macroscopique**.

L'approche microscopique décrit le comportement individuel des constituants d'un système (atomes, molécules, particules : les entités).

L'approche macroscopique ne s'intéresse qu'au comportement de l'ensemble des constituants du système, à une échelle facilement accessible à l'être humain.

Le lien entre ces deux niveaux peut s'effectuer en utilisant la **constante d'Avogadro**, représentant le nombre d'entités dans une mole de cette entité: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Le microscope optique permet de visualiser les cellules vivantes mais ne permet pas de voir à l'échelle de l'atome. Le microscope à effet tunnel ainsi que le microscope à force atomique sont deux technologies permettant de représenter des surfaces d'atomes.

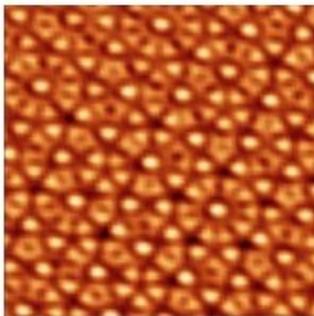


Fig. 1

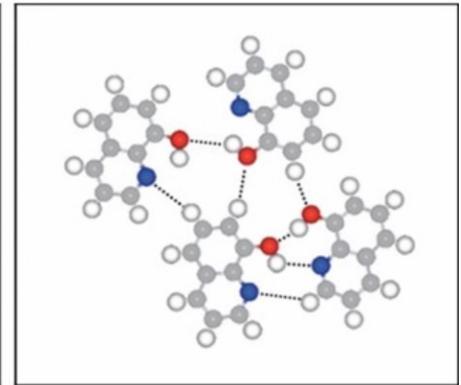
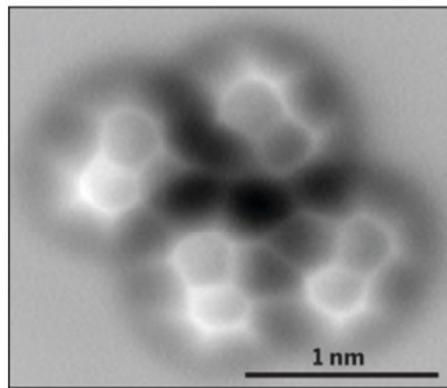


Fig. 2

Fig. 1 : alliage manganèse/aluminium/palladium (image au microscope à effet tunnel).

<https://youtu.be/NEsbREz-BBU>

Fig. 2 : première image d'une liaison hydrogène au microscope à force atomique (2 Oct 2013). images AFM de la **8-hydroxyquinoléine** sur une surface de cuivre illustrant les interactions de liaison hydrogène à basse température, C = gris, H = blanc, O = rouge, N = bleu, Cu = orange.

Ordre de grandeur du nombre de molécules d'eau contenues dans une bouteille d'un litre et demi : 10^{26} .

L'échelle microscopique est le domaine de la physique statistique.

L'échelle macroscopique est le domaine de la thermodynamique classique

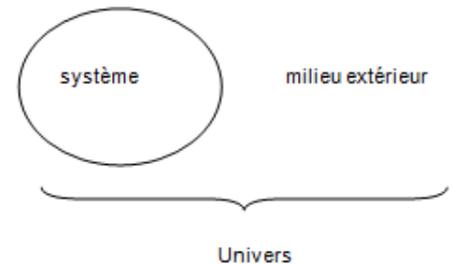


II- QUELQUES DEFINITIONS

II.1- Le système

Lorsqu'on effectue une étude énergétique dans le but de mettre en évidence des transferts d'énergie, il est nécessaire de définir le système que l'on étudie. Un système est un ensemble macroscopique d'entités microscopiques (atomes, ions ou molécules). Il est séparé du milieu extérieur par une frontière: une interface où peuvent avoir lieu des transferts d'énergie.

Il convient de distinguer le **système thermodynamique** étudié, la **surface (virtuelle ou réelle) fermée qui contient le système** et le **milieu extérieur**.



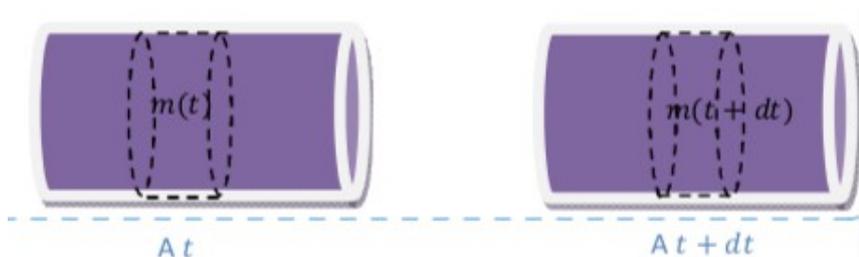
Un **système** est formé d'un corps ou d'un ensemble de corps séparés du reste de l'Univers (appelé **milieu extérieur**) par une surface (Σ), surface fictive ou réelle, rigide ou déformable.

L'ensemble {système, milieu extérieur} constitue " l'Univers ".

Exemple 1: on peut définir un système en le délimitant à l'aide d'une surface fermée «fictive» . Dans le cas d'un fluide en écoulement dans une conduite, on peut isoler par la pensée une masse m de fluide et suivre l'évolution de ce système fermé.

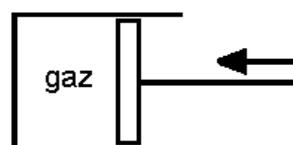


Exemple 2: l'écoulement précédent peut aussi s'étudier en définissant une surface de contrôle fixe délimitant alors un système ouvert.



Exemple 3:

Gaz emprisonné dans un cylindre avec piston.



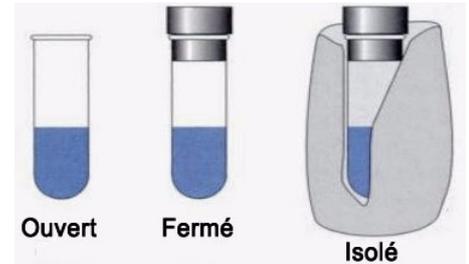
Système ouvert, fermé, isolé.

Un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

Un système fermé n'échange pas de matière mais un échange d'énergie est possible avec l'extérieur.

Il est donc caractérisé par une quantité de matière constante à l'intérieur de la surface (Σ)

Un système ouvert peut échanger matière et énergie avec l'extérieur.



L'Univers constitue un système isolé.

Les types de parois e les échanges.

Parois **mobiles** → échange d'énergie par déplacement de la paroi (**travail**).

Parois **diathermanes ou diathermes** → **échange d'énergie** par transfert thermique (**chaleur**).

Parois **athermanes** (système calorifugé) → **pas d'échange d'énergie** par transfert thermique.

II-2 Comment caractériser l'état d'un système?

Paramètre d'état ou variable d'état

Un paramètre ou variable d'état est une grandeur physique qui caractérise l'état d'un système donné.

Exemples:

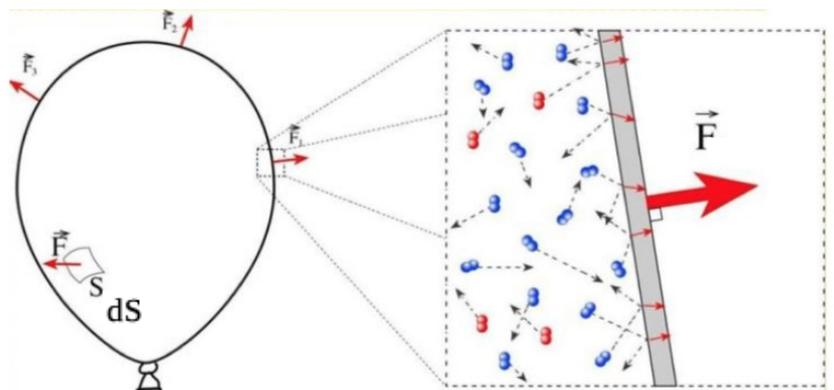
- **le volume** du système étudié (il s'exprime en m^3).
- **la pression** (elle résulte des **chocs des particules** sur la paroi considérée).

La force de pression s'exerçant sur une paroi de surface S est orientée vers l'extérieur du fluide et est proportionnelle à S.

Si la pression est uniforme

$$\vec{f}_{\text{gaz}} = PS\vec{n}$$

Expression générale: on considère un volume V fermé par une surface S découpées en petits éléments de surface dS de normale sortante \vec{n} .



La force de pression exercée par le fluide emprisonné dans le volume V est : $\vec{F} = \iint P dS \vec{n}$

Rappel: la pression atmosphérique vaut $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa.

Lorsqu'un système est fermé par une paroi mobile alors sa pression tend à égaler la pression extérieure, c'est l'**équilibre mécanique**.

- la **température** (elle traduit l'agitation thermique des particules)

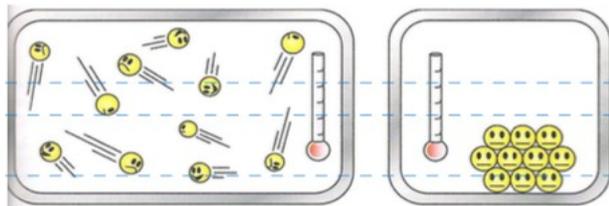
La propriété qu'ont deux corps d'adopter une température unique est l'**équilibre thermique**.

La température absolue (nécessairement positive) est noté T et s'exprime en K.

On rappelle que $T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$.

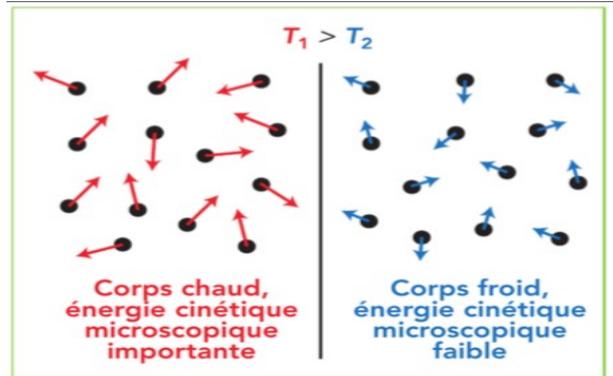
Température et agitation

L'énergie cinétique est proportionnelle à la température.



Température non nulle

zéro absolu



La température minimale est appelée le **zéro absolu**. L'absence théorique d'agitation thermique au zéro absolu (0 K) implique pour un corps pur, un cristal parfaitement ordonné (entropie nulle).

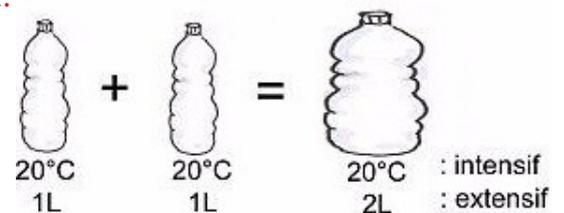
II-3 Variable d'état intensive et extensive d'un système

Variable d'état extensive

Une variable d'état extensive est une variable dont la valeur double après unification avec un système identique. **Un paramètre extensif est une grandeur additive liée aux dimensions du système et à la quantité de matière.**

Variable d'état intensive

Une variable intensive ne change pas après unification avec un système identique. **Un paramètre intensif est défini en chaque point du système et ne possède pas la propriété d'additivité relative aux dimensions du système, ni à la quantité de matière du système.**



| Grandeur et symbole | Unité légale | Extensif ou intensif |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Masse m | kg | ext |
| Volume V | m ³ | ext |
| Température T | K (Kelvin) | int |
| Pression P | Pa (Pascal) | int |
| Masse volumique m/V | kg.m ⁻³ | int |
| Quantité de matière n | mol | ext |
| Volume molaire V _m = V/n | m ³ .mol ⁻¹ | int |

II-4 Fonction d'état d'un système

L'énoncé des principes de la thermodynamique introduit des **fonctions d'état** (par exemple l'**énergie interne U** et l'**entropie S**) c'est à dire des grandeurs parfaitement définies lorsque les paramètres d'état du système sont connus.

Donc **entre deux états du système, la variation d'une fonction d'état ne dépend que de ces 2 états et non du chemin suivi entre les deux états.**

Ces fonctions sont extensives.

III EQUATION D'ETAT

Une équation d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique est une **relation entre différents paramètres physiques (variables d'état) qui déterminent son état** : relation entre n, P, V et T soit $f(n, T, P, V) = 0$

Les équations d'état d'un système thermodynamique ne peuvent être déterminées que par une étude expérimentale.

III-1 Le Gaz Parfait

Un **gaz** est une forme fluide de la matière qui remplit le récipient qu'il occupe. Les interactions entre ces entités, interactions intermoléculaires sont faibles. Ce sont les **interactions de Van der Waals**. Lorsque la pression est faible, les entités sont très éloignées les unes des autres, elles peuvent être décrites alors par un modèle, qui est le **modèle du gaz parfait**.

Dans le **modèle du gaz parfait**, les entités sont assimilées à des **entités ponctuelles** (sphères dures de diamètre négligeable) et qui sont **sans interactions les unes avec les autres** (énergie potentielle d'interaction nulle).

Un gaz parfait obéit à une équation d'état, l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P V = n R T$$

P pression en pascal (Pa) ; V volume en m^3 ; T température en kelvin (K)

n nombre de mole du gaz considéré (mol) et R constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

III-2 Comportement des gaz réels

Lorsque la pression augmente, au-delà de quelques dizaines d'atmosphères, le comportement des gaz réels s'éloigne de celui des gaz parfaits.

Il existe différentes équations d'état issues de l'expérience, permettant de décrire le comportement d'un fluide réel :

- équation de Van der Waals: $(P + a/V_M^2)(V_M - b) = RT$ ou $(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$

- équation de De Dietrici: $P(V - b) = n R T \exp(- a/(nRTV))$

On peut essayer de corriger les limites du modèle des gaz parfaits en ajoutant à l'équation d'état deux termes correctifs. La plus célèbre de ces corrections amène à l'**équation de van der Waals**.

Dans le cadre de ce modèle, les corrections par rapport à la loi des gaz parfaits sont :

- **dimension finie des molécules** : lorsque la pression devient très grande, $V = nRT/P$ tend vers zéro. Il existe un volume incompressible minimal dont on tient compte en remplaçant V par $V - n b$. La constante b , appelée covolume molaire, dépend du gaz et a la dimension d'un volume molaire. Elle traduit la partie inaccessible du volume réel V et les interactions répulsives à courte distance.

- **pression moléculaire** : la pression globale P peut se décomposer en deux termes P_c et P_m correspondant respectivement à la pression cinétique $P_c = nRT/V$ et à un terme lié à la pression moléculaire P_m qui traduit les interactions entre molécules. La pression moléculaire diminue la pression cinétique : $P_m = - a/V_M^2$.

a et b sont des constantes caractéristiques du fluide et $V_M = V/n$ est le volume molaire. Le covolume molaire b correspond au volume d'une mole de sphères dures de rayon σ , soit $b = N_A \times 4\pi\sigma^3/3$.

| Constantes de van der Waals | a (en $J m^3 mol^{-2}$) | b (en $m^3 mol^{-1}$) | diamètres σ des molécules (en $10^{-10} m$) |
|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|--|
| Hydrogène H_2 | $2,48 \cdot 10^{-2}$ | $2,66 \cdot 10^{-5}$ | 2,76 |
| Hélium He | $3,44 \cdot 10^{-3}$ | $2,37 \cdot 10^{-5}$ | 2,66 |
| Azote N_2 | $1,30 \cdot 10^{-1}$ | $3,91 \cdot 10^{-5}$ | 3,14 |
| Oxygène O_2 | $1,38 \cdot 10^{-1}$ | $3,18 \cdot 10^{-5}$ | 2,93 |

III-3 Diagrammes des gaz

La pertinence du modèle du gaz parfait se fonde sur des observations expérimentales : les premières observations du XVIII^e siècle ont conduit Avogadro à formuler l'équation d'état $PV = nRT$ en 1811, qui a ensuite été testée pendant tout le XIX^e siècle. Aujourd'hui, l'écart au modèle du gaz parfait s'analyse dans le diagramme d'Amagat, introduit par Amagat au début du XX^e siècle.

Nous utiliserons deux diagrammes pour représenter l'état d'un gaz :

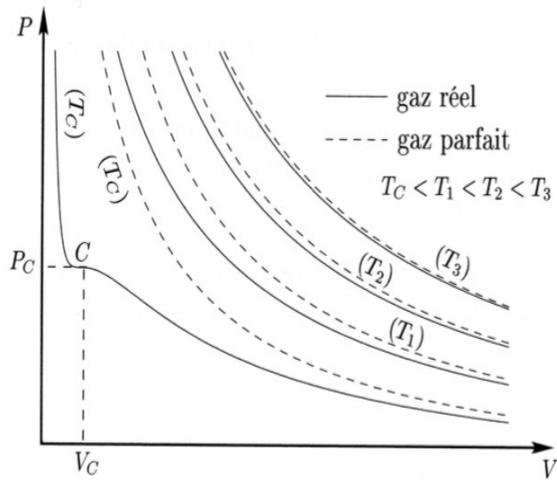
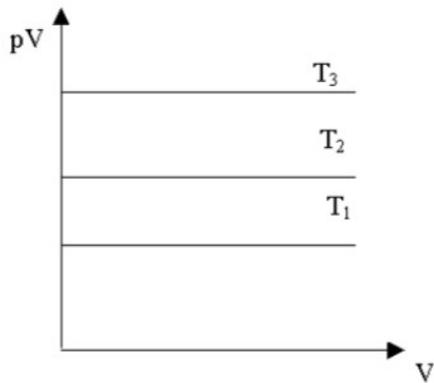
- les diagrammes de Clapeyron ou Watt (**P en fonction de V**) et
- les isothermes d'Amagat (**PV ou PV_m en fonction de P**) avec $V_m = V/n$.



Montrer que pour un gaz parfait, les **isothermes** sont des **hyperboles** dans le diagramme de Clapeyron et que les courbes d'Amagat sont des droites horizontales d'ordonnée dépendant de la température.

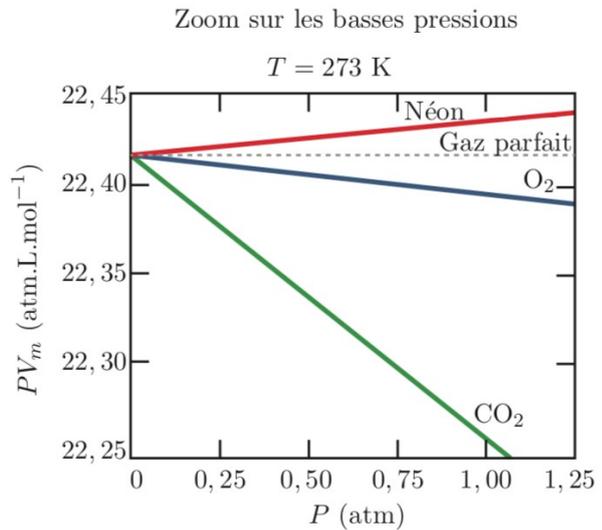
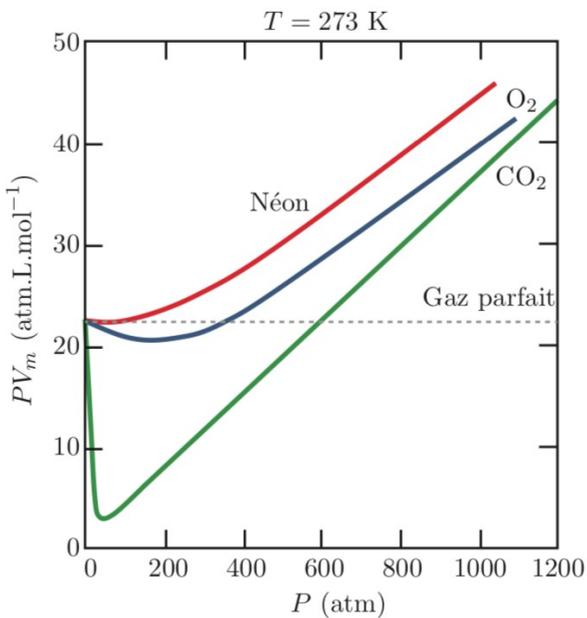
Réponse :

Diagramme d'Amagat du gaz parfait



Isothermes dans le diagramme de Clapeyron

Deux diagrammes d'Amagat expérimentaux sont présentés ci-dessous.

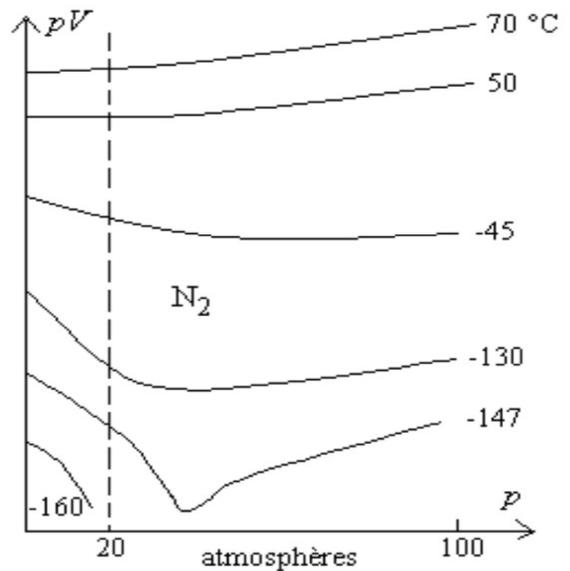


Isothermes d'Amagat à 273 K de différents gaz

On note un écart entre la courbe réelle et la courbe du gaz parfait moins marqué aux basses pressions, pour le Néon.

Réseau d'isothermes d'Amagat du diazote N₂

Un seul gaz est considéré mais plusieurs isothermes sont tracées. Une isotherme interrompue est le signe d'une liquéfaction du gaz.



III-4 Interprétation à l'échelle microscopique de l'équation d'état.

Un calcul, à partir de la loi de distribution des vitesses de translation des molécules (thermodynamique statistique) permet d'obtenir la pression P exercée par un gaz parfait de densité moléculaire n_0 à la température T :

$$P = n_0 k_B T \text{ avec } K_B : \text{ constante de Boltzmann} : K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}.$$

or $n_0 = N_{\text{tot}}/V = n \cdot N_A/V$ avec n quantité de matière ($n = m/M$).

$$P = n \cdot N_A k_B T/V \text{ avec } R = N_A k_B$$

On obtient l'équation d'état sous sa célèbre forme : $P V = n R T$.

III-5 L'équation d'état pour les liquides et les solides.

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 1000 fois plus élevée que celle d'une phase gazeuse.

– le volume d'une phase condensée ne varie quasiment pas sous l'effet d'une variation de température ou d'une variation de pression.

Généralement, quand on chauffe un solide ou un liquide, sous une pression donnée, son volume augmente : c'est le phénomène de dilatation.

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.

Equation d'état pour une phase condensée: $V = V_0 \cdot [(1 + \alpha_V \cdot \Delta T) - \beta_T \cdot \Delta P]$

où $V(\text{m}^3)$ = volume à un instant t , $V_0(\text{m}^3)$ = volume à l'instant initial t_0

$\Delta T(\text{K})$ = différence de température entre les instants t_0 et t

$\Delta P(\text{Pa})$ = différence de pression entre les instants t_0 et t

$\alpha_V(\text{K}^{-1})$ = coefficient de dilatation volumique isobare (10^{-5} à 10^{-3} K^{-1}).

$\beta_T(\text{Pa}^{-1})$ = compressibilité volumique isotherme (de 10^{-9} à 10^{-12})

Toutefois, comme les phases condensées sont peu dilatables ($\alpha_V = 0$) et peu compressibles ($\beta_T = 0$), il est souvent raisonnable de considérer que le volume V d'une phase condensée est constant; c'est le modèle du fluide incompressible. $V = V_0 = \text{constante}$.

Une phase condensée est idéale si elle peut être considérée comme indilatable et incompressible. Son équation d'état se réduit à $V = n V_M = \text{constante}$ avec n : quantité de matière (mol) et V_M volume molaire .

III-6 Volumes molaires V_M et massiques V_m .

Nous nous placerons dans les conditions usuelles de pression et de température (25°C et 1 atm).

Un **volume massique** est le volume d'un corps comparé à sa masse : $V_m = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$ (noté aussi v).

| | Gaz | Liquide ou solide |
|--------------------------------|---|--|
| Masse volumique : ρ | $\sim 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | $\sim 1000 \text{ à } 10\,000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| Volume massique $V_m = 1/\rho$ | $\sim 1 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\sim 10^{-4} \text{ à } 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ |
| Volume molaire : V_M | $\sim 20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\sim 10^{-4} \text{ à } 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

Pour l'eau liquide

Masse molaire : $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $V_m = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Pour l'air

Masse molaire : $M_{\text{air}} = 0,8 M_{\text{N}_2} + 0,2 M_{\text{O}_2} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (compte tenu des proportions des gaz dans l'air : **80 % de N_2 et 20 % de O_2**),

$\rho = 1,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $V_m = 0,77 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$; $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. ($n = v/V_M$)

Ces ordres de grandeur sont à retenir .

IV EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

IV-1 Définition

Un système est dans un état d'équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état sont uniformes (dans l'espace) et constantes (dans le temps).

Ce que l'on peut détailler en :

un système fermé, est dit à l'équilibre thermodynamique si :

- les vitesses des points matériels sont nulles et ses variables d'état sont constantes dans le temps,
- la température du système est homogène (dans l'espace).
- les actions extérieures qui assurent les valeurs constantes des variables d'état sont uniques.

Remarque : Deux systèmes sont dits en équilibre l'un avec l'autre s'ils sont individuellement à l'équilibre et si les échanges d'énergie entre les deux systèmes sont terminés.

IV-2 Conditions d'équilibres

Equilibre thermique : pas de transfert thermique entre les systèmes en équilibre thermique.

Equilibre mécanique : la résultante des actions mécaniques sur les parties mobiles du système et sur la surface de contrôle est nulle.

Deux systèmes sont en équilibre mécanique si et seulement si la paroi les séparant est immobile (égalité des pressions de part et d'autre de la paroi libre de se déplacer).

Équilibre physico-chimique : le système a évolué vers un équilibre dynamique dans lequel les réactifs et les produits sont présents mais n'ont plus tendance à subir de nouvelles transformations.

En 1864, les norvégiens Guldberg et Waage mènent des expériences afin de trouver quelle loi régit l'équilibre d'un chimique chimique. Voir cours de chimie : expression de Q, K.

Rappel : Les transformations physiques désignent, entre autres, les changements d'état, mais aussi les dissolutions, et plus généralement toutes les transformations qui ont lieu sans modification de la répartition des atomes entre les molécules.

IV-3 Exemples

Exemple 1 :

Une quantité de matière n de gaz parfait est enfermée dans une enceinte de surface de base S . Cette enceinte est fermée par un piston de masse m , à même de coulisser sans frottement, et permet les transferts thermiques, si bien que lorsqu'on attend suffisamment longtemps le gaz contenu dans l'enceinte est en équilibre thermique avec l'extérieur. Le milieu extérieur se trouve à température et pression constantes T_0 et P_0 .

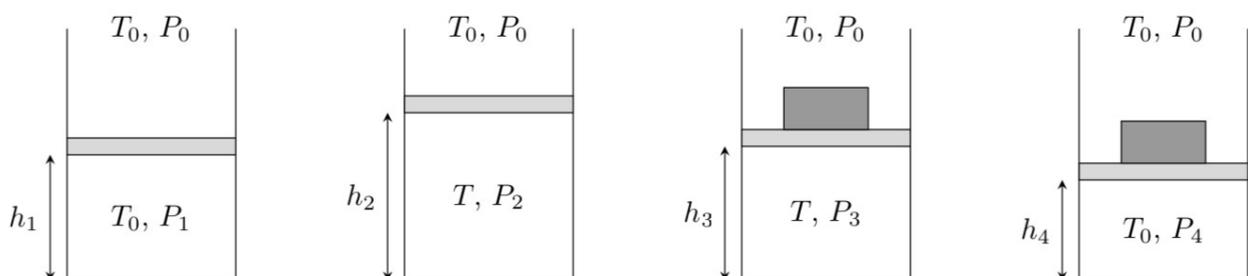
On fait subir au gaz la série de transformations suivantes.

Initialement, dans l'état (1), le système est au repos depuis suffisamment longtemps pour avoir atteint l'équilibre thermique et mécanique ;

Le gaz est chauffé jusqu'à ce qu'il atteigne la température $T > T_0$, plaçant le système dans l'état (2) ;

Une masse supplémentaire M est brusquement placée par dessus le piston : avant tout transfert thermique, le système est dans l'état (3).

Enfin, l'équilibre thermique est atteint, le système est alors dans l'état (4).

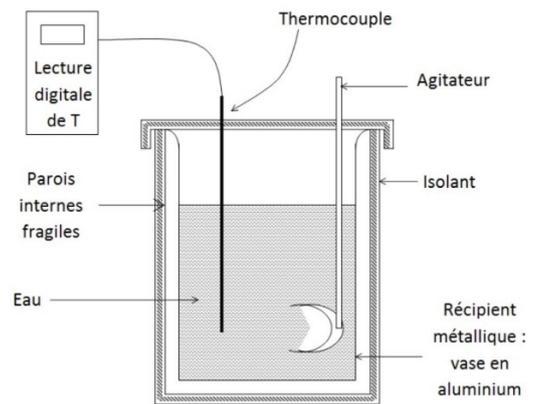


Déterminer les quatre positions du piston h_1 à h_4 .

Exemple 2 :

Un calorimètre contient une masse $m_1 = 250\text{g}$ d'eau. La température initiale de l'ensemble est $\theta_1 = 18^\circ\text{C}$. On ajoute une masse $m_2 = 300\text{g}$ d'eau à la température $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$.

Quelle serait la température d'équilibre thermique θ_e de l'ensemble si la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires était négligeable ?



V L'ENERGIE INTERNE

V-1 Les différentes formes d'énergie

Afin d'expliquer les phénomènes, les scientifiques ont distingué plusieurs « formes » d'énergie. Lorsque quelque chose se produit, il est possible que de l'énergie passe d'une forme à une autre.

Par exemple, en mécanique ou en thermodynamique, on distingue le plus souvent 3 formes d'énergie, de sorte que $E = E_c + E_p + U$.

L'énergie cinétique E_c

Si le système choisi possède une vitesse, il possède une forme d'énergie appelée énergie cinétique. En mécanique classique (non relativiste), $E_c = 1/2 mv^2$.

L'énergie potentielle gravitationnelle E_p

Si le système choisi est dans un champ gravitationnel, alors on dit souvent que le système possède une énergie potentielle de pesanteur ($E_{pp} = m g h$).

L'énergie interne U

L'énergie interne est la somme de toutes les formes d'énergie présentes à l'intérieur du système. C'est la forme d'énergie la plus importante en thermodynamique.

V-2 L'énergie interne

Cette énergie est la somme de formes d'énergie diverses, certaines étant plus importantes que d'autres.

Énergie massique au repos.

Le système est composé d'atomes. Chaque noyau d'atome a une masse au repos m_0 . On sait depuis les travaux d'Einstein qu'une énergie est associée à cette masse ($E = m_0c^2$). Cette énergie varie sous l'effet de transformations nucléaires (fission ou fusion). **Pas importante enthermodynamique.**

Énergie de liaison à l'intérieur des atomes (noyau-électrons) ou des molécules (entre atomes).

Ces liens, pour être brisés, nécessitent de l'énergie (une molécule comme H₂O contient moins d'énergie que les atomes H, H et O séparés). L'énergie de liaison varie sous l'effet des réactions chimiques. Dans une réaction chimique, certains liens se brisent et d'autres se forment; de l'énergie peut alors être tirée de l'intérieur des molécules et libérée vers l'extérieur des molécules. **Pas importante en thermodynamique (à moins qu'il n'y ait des réactions chimiques à l'intérieur du système : thermochimie).**

Énergie potentielle intermoléculaire.

Quand deux molécules qui s'attirent s'éloignent l'une de l'autre, de l'énergie potentielle est emmagasinée dans le champ de forces entre celles-ci (comme avec l'énergie potentielle gravitationnelle). **Importante en thermodynamique.**

Remarque : dans un gaz parfait, il n'y a aucune énergie potentielle intermoléculaire, puisqu'il n'y a aucune attraction entre particules

Énergie cinétique et potentielle de vibration.

Dans un solide, ou un liquide, les particules vibrent (comme une masse au bout d'un ressort) autour de positions d'équilibre, et une forme d'énergie est associée à cette vibration. Dans un gaz, cette vibration n'existe pas. **Importante en thermodynamique. Cette énergie est proportionnelle à la TEMPÉRATURE.**

Énergie cinétique de translation et de rotation.

Dans un liquide ou un gaz, les particules bougent en translation et en rotation. Un contenant immobile rempli de gaz n'a aucune énergie cinétique « macroscopique » car son centre de masse est immobile (pas de déplacement d'ensemble). Cependant chaque particule possède une énergie cinétique (elle bouge en translation et/ou en rotation). **Importante en thermodynamique. Cette énergie est proportionnelle à la TEMPÉRATURE.**

Ainsi, une partie de l'énergie interne (énergie cinétique et potentielle de vibration, énergie cinétique de translation et de rotation) est proportionnelle à la température et est souvent appelée énergie thermique.

V-3 L'agitation thermique

Dans un gaz ou un liquide, les particules bougent en translation et en rotation (vitesse de 100 , 200 , 500 ou 600 m.s⁻¹). On dit qu'il y a une **distribution de ces vitesses** parmi les milliards de milliards de particules composant le gaz (ou liquide).

Dans un solide ou un liquide, les particules vibrent autour d'une position d'équilibre. Là aussi, certaines particules peuvent vibrer plus vite, avec plus d'amplitude, que d'autres.

L'agitation thermique microscopique est désordonnée. La température est une expression de ce qui se passe en moyenne avec les particules.

En résumé :

Pour les solides, l'agitation thermique se traduit par des **vibrations** des atomes au sein de la matière, c'est-à-dire des mouvements de faible amplitude des atomes. Lorsqu'un tel matériau est chauffé, les vibrations sont transmises de proche en proche, ce qui permet d'expliquer microscopiquement la **propagation de la chaleur** dans les solides (comme un ensemble de systèmes masse-ressort). À haute température, les particules du même solide vibrent plus.

Pour les liquides, l'agitation thermique se manifeste par des vibrations, mais aussi par un **mouvement des molécules** les unes par rapport aux autres. Cela engendre l'établissement et la rupture continue de liaisons hydrogène ou de Van der Waals, entre les molécules du liquide. À basse température, les particules d'un liquide vibrent moins, tournent et bougent en translation moins vite qu'à haute température.

Pour les gaz, il n'y a pas de liaison intermoléculaire. Pour un **gaz monoatomique** (gaz rare), **l'agitation thermique correspond à l'énergie cinétique des atomes**. Cette agitation désordonnée est décrite par le modèle du **mouvement Brownien**, où les seules interactions entre particules sont les collisions qu'elles subissent entre elles. À basse température, les particules d'un gaz tournent et bougent en translation moins vite qu'à haute température. Pour des gaz polyatomiques (diatomiques, etc.), l'agitation thermique se manifeste également par des **énergies de vibration** et de **rotation** des molécules.

D'une manière générale, quel que soit l'état physique du système, l'agitation thermique est nommée de la sorte car elle est liée à la notion de température. Autrement dit, **la température est une grandeur macroscopique rendant compte de l'agitation interne du système**. La température peut être vue comme une **grandeur statistique**, comme une moyenne.

V-4 Lien entre agitation thermique et température pour un gaz

L'énergie cinétique moyenne d'une particule (atome ou molécule) d'un gaz ou d'un liquide est donnée par le théorème d'équipartition de l'énergie, $E_{cmoy} = \frac{3}{2} k T$, où T est la température en kelvin et k est la « constante de Boltzmann » ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$).

Dans beaucoup de solides, l'énergie moyenne de vibration (cinétique +potentielle), par particule vaut 3 kT.

Constante des GP: $R = kN_A = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'énergie interne correspond à l'énergie à l'échelle microscopique. L'énergie cinétique microscopique est directement liée à la température. L'énergie potentielle d'interaction dépend de la distance intermoléculaire et donc du volume occupé par le système.

Le système étudié étant fermé, le nombre de mole n de constituants qu'il contient est constant et ne sera donc pas considéré comme une variable du système.

De manière générale, l'énergie interne de n moles d'une phase donnée pourra s'écrire comme une fonction de deux variables d'état : on dit que le système est divariant. Ainsi, on peut choisir les variables T et V. $U = U(T, V)$. (ou énergie interne molaire $U_m = U/n = U_m(T, V)$)

Energie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Celle des gaz réels et en particulier du gaz de Van der Waals est fonction de la température mais aussi du volume.

| Gaz parfait | U | U _m |
|---------------|------------------|-----------------|
| monoatomique: | $\frac{3}{2}nRT$ | $\frac{3}{2}RT$ |
| diatomique | $\frac{5}{2}nRT$ | $\frac{5}{2}RT$ |
| triatomique: | $\frac{7}{2}nRT$ | $\frac{7}{2}RT$ |

Energie interne d'une phase condensée fluide:

Le volume étant considéré comme constant, l'énergie interne des phases condensées idéales peut être considérée comme une fonction de la température uniquement. **Première loi de Joule: U=U (T).**

On utilise parfois l' énergie interne molaire U_m = U/n.

V-5 Capacité thermique à volume constant

U dépend de la température et du volume. Pour rendre compte de la dépendance de U avec la température, on définit la capacité thermique à volume constant : C_v = (∂U/∂T)_v en J.K⁻¹.

Pour comprendre le terme de « capacité thermique », on notera que ce coefficient représente la capacité du gaz à emmagasiner de l'énergie interne suite à une variation de température, le volume étant gardé constant ici. C'est une grandeur extensive.

Capacité thermique molaire / massique, on définit aussi deux autres grandeurs :

- la capacité thermique molaire (en J.K⁻¹.mol⁻¹) : $C_{vm} = \frac{C_v}{n}$

- la capacité thermique massique (en J.K⁻¹.kg⁻¹), où m est la masse totale du gaz : $c_v = \frac{C_v}{m}$

Cas des phases condensées (considérées comme idéales donc incompressible et indilatable).

dU = C dT, on ne précisera plus dans ce cas « volume constant », et on la notera simplement C.

$$n/m = 1/M$$

| Cas du gaz parfait | C _v (J.K ⁻¹) | C _{vm} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | c _v (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹) |
|--------------------|-------------------------------------|---|---|
| monoatomique: | $\frac{3}{2}nR$ | $\frac{3}{2}R$ | $\frac{3}{2} \cdot \frac{R}{M}$ |
| diatomique | $\frac{5}{2}nR$ | $\frac{5}{2}R$ | $\frac{5}{2} \frac{R}{M}$ |
| triatomique | $\frac{7}{2}nR$ | $\frac{7}{2}R$ | $\frac{7}{2} \frac{R}{M}$ |

$$c_{\text{eau}} = 4,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

VI CORPS PUR DIPHASE EN EQUILIBRE

VI-1 Définitions

Le système considéré dans ce paragraphe est:

- un corps pur (fait d'une seule espèce chimique) ;
- diphasé (présent sous deux phases, par exemple liquide et gaz) ;
- en équilibre l'une avec l'autre (n, P et T constantes)

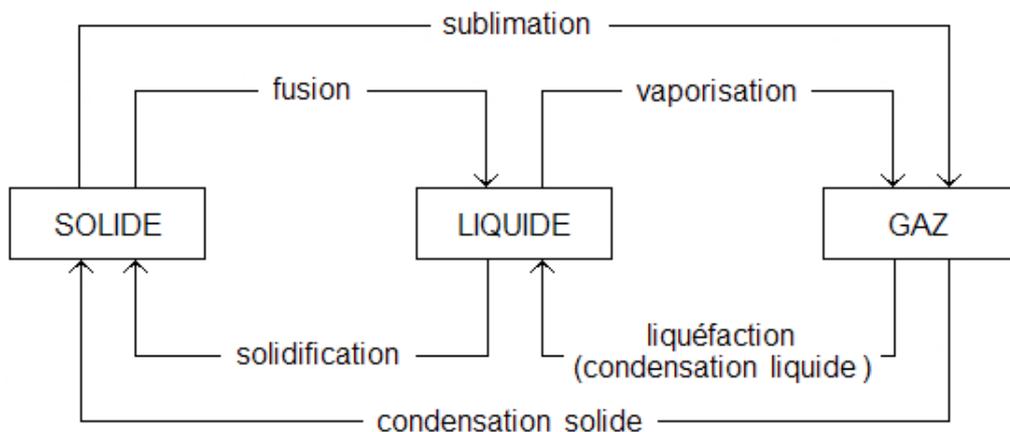
Un corps pur donné ne peut exister que dans une seule phase gazeuse et une seule phase liquide, mais dans plusieurs phases solides, appelées **variétés allotropiques**, qui possèdent différentes structures cristallines.

Changements d'état

Lorsque les variables d'état du système évoluent, sa phase stable peut changer : on parle alors de **changement d'état** ou plus généralement de **transition de phase**.

L'état gazeux est parfois appelé **état vapeur**.

Il existe deux modes différents de vaporisation : l'**ébullition**, où des bulles de vapeur apparaissent dans tout le volume du liquide, et l'**évaporation**, où les molécules de la phase liquide les plus proches de l'interface sont progressivement arrachées et passent dans la phase gazeuse.



Le vocabulaire courant utilise des noms légèrement différents du vocabulaire thermodynamique : la liquéfaction est appelée condensation liquide, en omettant parfois l'adjectif « liquide », ce qui nécessite de parler de condensation solide pour éviter toute ambiguïté.

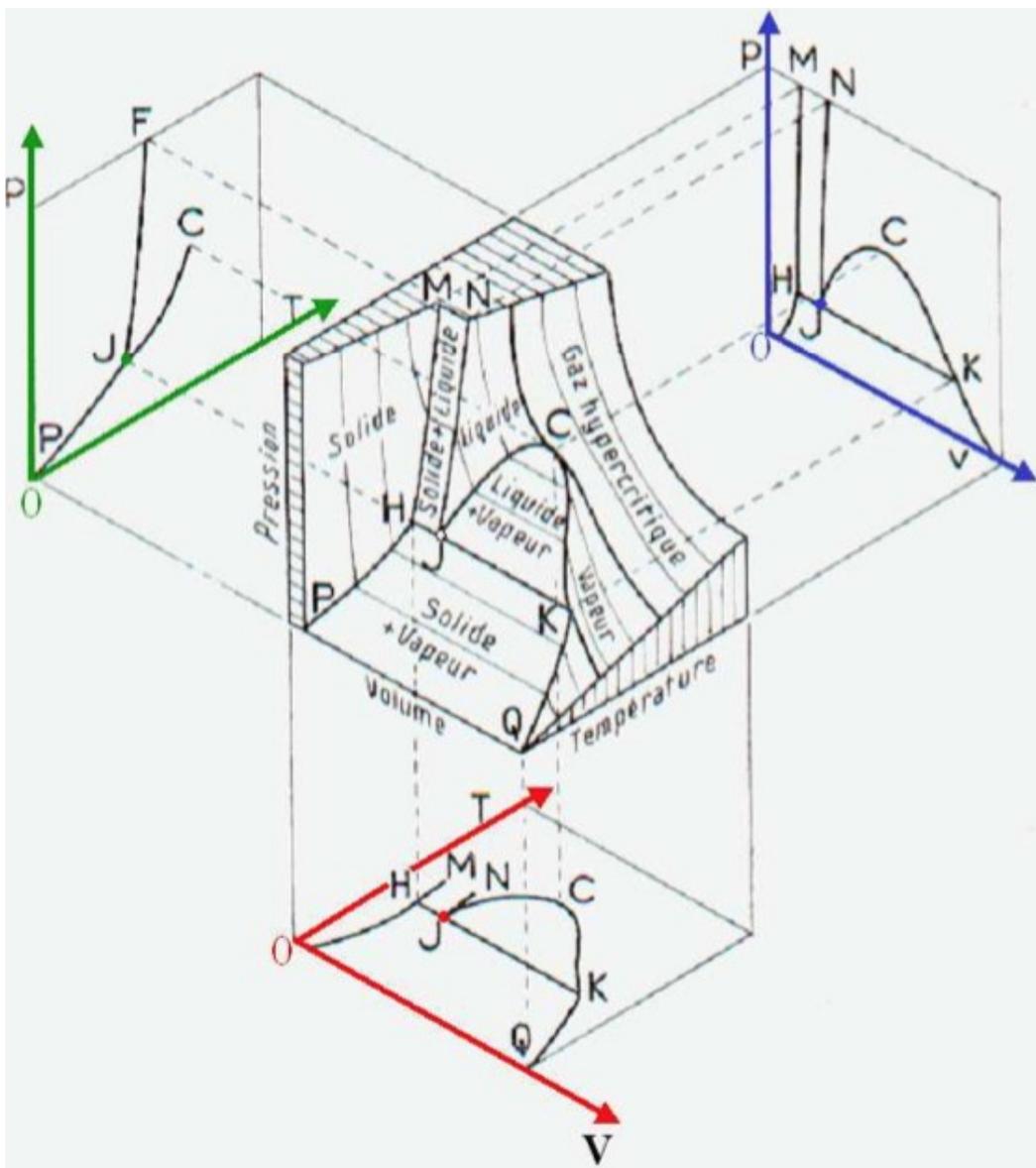
Diagramme de phase

On appelle **diagramme de phase** ou **diagramme d'état** une représentation graphique en deux, parfois trois dimensions, des différentes phases d'un corps comme l'eau, un alliage etc...

En particulier, dans un diagramme de phases, on utilise plutôt le volume molaire ou massique que le volume total de l'échantillon.

A priori, la phase stable d'un corps pur dépend des trois variables d'état T, P et V_m (**volume molaire**) ou v (**volume massique**).

Un diagramme à deux dimensions donné seul ne peut apporter que des informations partielles sur le comportement du corps pur par rapport à un diagramme à trois dimensions plus général (voir ci-dessous).

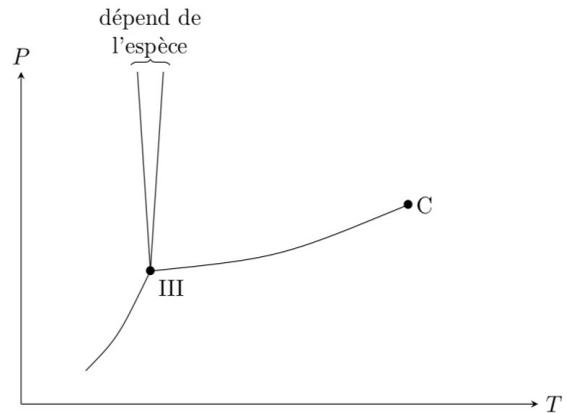


VI-2 Diagramme (P,T)

Le **diagramme (P, T)** est une projection de la surface de phases complète de la figure ci-dessus le long de l'axe des volumes molaires. Les variables considérées sont donc la pression et la température. En un point du diagramme de phases, le volume molaire n'est a priori pas connu et doit être déterminé à partir de l'équation d'état de la phase concernée.

De façon générale, un diagramme de phases (P,T) restreint au voisinage du point triple a l'allure représentée figure ci-contre (**allure à retenir**).

La pente de la droite quasi-verticale est positive pour la plupart des espèces chimiques, mais il existe des exceptions pour qui la pente est négative, par exemple : l'eau.



On peut noter :

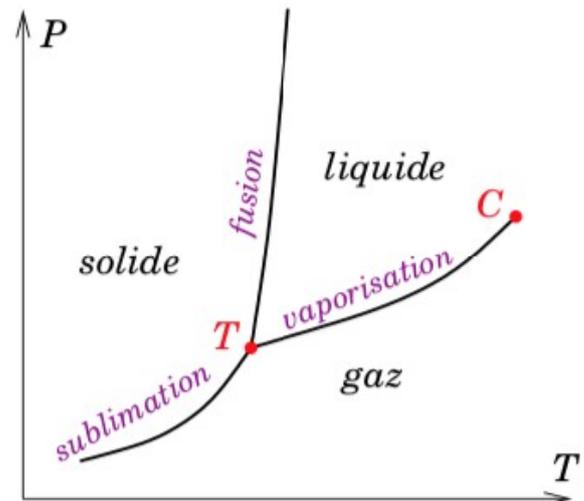
Trois zones de stabilité : solide, liquide et gaz.

Trois lignes de changement d'état ou lignes de coexistence entre les deux états stables de part et d'autre : ligne de fusion, vaporisation et fusion.

Deux points particuliers,

→ le **point triple**, souvent noté (III) ou (T), qui donne l'unique couple (P_{III}, T_{III}) pour lequel les trois phases coexistent de façon stable ;

→ le **point critique**, noté (C), au delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernables et ne forment plus qu'une unique phase appelée **fluide supercritique**.



Pour l'eau $T_{III} = 0,01^\circ\text{C}$ et $P_{III} = 613 \text{ Pa} = 6 \times 10^{-3} \text{ atm}$.

$$T_C = 374^\circ\text{C} \text{ et } P_C = 218 \text{ atm} = 221 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa})$$

On appelle **changement d'état** ou **transition de phase** la traversée d'une courbe d'équilibre du diagramme P,T.

Durant le changement de phase, les deux états coexistent : l'état est **diphasé**. À T donnée, la coexistence n'est possible que pour une seule pression ; réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour une seule température.

Un changement d'état isobare est également isotherme et réciproquement (corps pur).

Dans le cas de la transition liquide → gaz, la pression $P_{LG}(T)$ est appelée **pression de vapeur saturante**, notée $P_{\text{sat}}(T)$.

A regarder des vidéos d'expériences montrant

- le point triple du tertio-butanol $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ <https://youtu.be/XEbMHmDhq2I>
- le point critique du CO_2 <https://youtu.be/LVUdxnCDJ-8>

Ce que le diagramme (P,T) ne dit pas : composition des phases

Dans un état de transition, on aimerait pouvoir dire plus, en particulier la proportion du corps se trouvant dans chacune des phases ... mais ce n'est pas possible : tant que les deux phases sont présentes, et quelles que soient les proportions respectives, le point représentatif de l'état du système dans le diagramme (P,T) est le même.

Il n'est pas possible de déduire la composition des phases d'un système diphasé de la seule connaissance de son point représentatif dans le diagramme (P,T).

VI-3 Diagramme de Clapeyron (P,v)

Le diagramme de Clapeyron est une autre vue de la surface de phases complète de la page 20, cette fois projetée le long de l'axe des températures. Il représente donc la **pression en ordonnée et le volume molaire ou massique en abscisse**.

En un point du diagramme de Clapeyron associée à une unique phase, la température n'est pas connue et doit être déterminée à partir de l'équation d'état de la phase concernée.

Le diagramme de Clapeyron d'un corps pur a l'allure de la figure ci-dessous. La coexistence entre phases n'est plus décrite par des lignes, mais par des domaines.

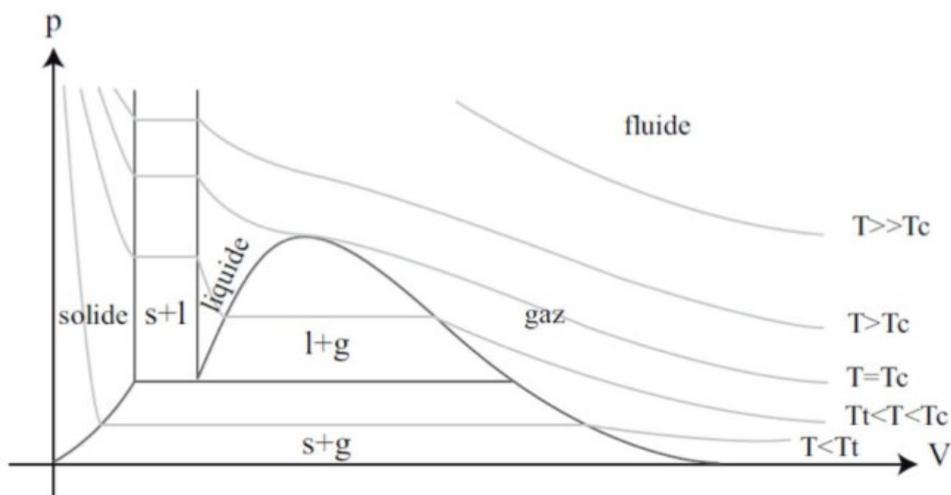
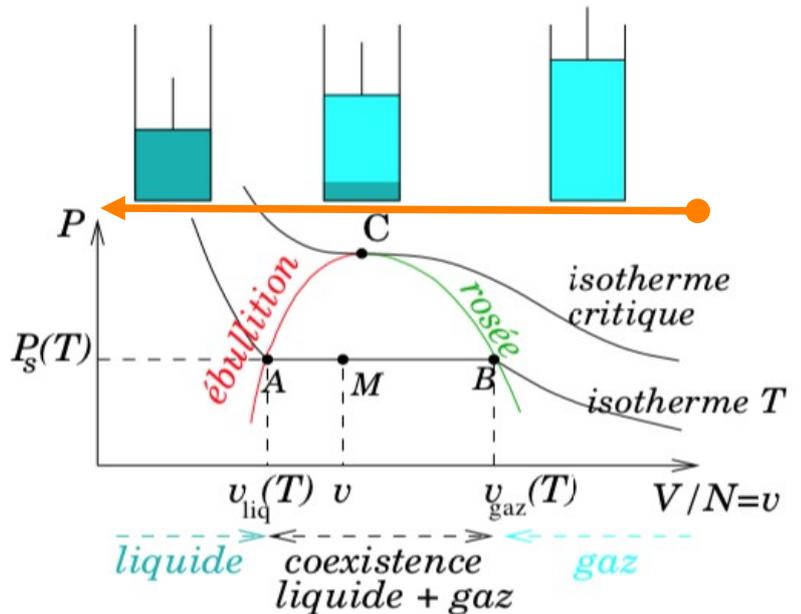


Diagramme de Clapeyron complet d'un corps pur.

Expérimentalement, lorsqu'on diminue à température constante, le volume occupé par un corps pur gazeux, on observe ce qui est illustré sur la figure ci-contre.

Le lieu des points de transition sur ce diagramme définit ce que l'on appelle la "courbe P de saturation" (qui se décompose en courbe de rosée et courbe d'ébullition). Durant la coexistence liquide/gaz, la pression reste rigoureusement constante (trajet BMA). Les isothermes sont appelés **isothermes d'Andrews**. C est le **point critique**. L'isotherme d'Andrews à T_c a un point d'inflexion en C. Le système au delà de C correspond à un **fluide "supercritique"**.



Equilibre liquide/gaz à température constante.

Considérons comme système un échantillon de corps pur de masse totale m_{tot} , enfermé dans un volume V maintenu à la température T . On suppose avoir montré qu'il était diphasé entre liquide et gaz : sa pression est donc égale à la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$.

On appelle titre en vapeur la fraction massique de la phase vapeur dans le mélange idem pour le titre en liquide (fraction massique de la phase liquide dans le mélange):

$$x_L = \frac{m_L}{m_{tot}} \quad \text{et} \quad x_v = \frac{m_v}{m_{tot}}$$

On peut définir le titre à partir des quantités de matière : n , ce qui donne bien sûr le même résultat.

Comme $m_L + m_v = m_{tot}$ alors $x_L + x_v = 1$.

La courbe d'ébullition correspond à $x_L = 1$ et donc $x_v = 0$ (permet de lire le volume massique du liquide v_L) et la courbe de rosée correspond à $x_v = 1$ et donc $x_L = 0$ (permet de lire le volume massique de vapeur v_v ou v_{gaz}).

Volume massique:

$$v = \frac{V}{m_{tot}} = \frac{(V_L + V_v)}{m_{tot}} = \frac{(m_L v_L + m_v v_v)}{m_{tot}} = x_L v_L + x_v v_v = (1 - x_v) v_L + x_v v_v. \quad \text{Ce qui donne :}$$

le **Théorème des moments** :

$$x_v = \frac{(v - v_L)}{(v_v - v_L)} = \frac{AM}{AB} \quad \text{De même:} \quad x_L = \frac{(v_v - v)}{(v_v - v_L)} = \frac{MB}{AB}$$

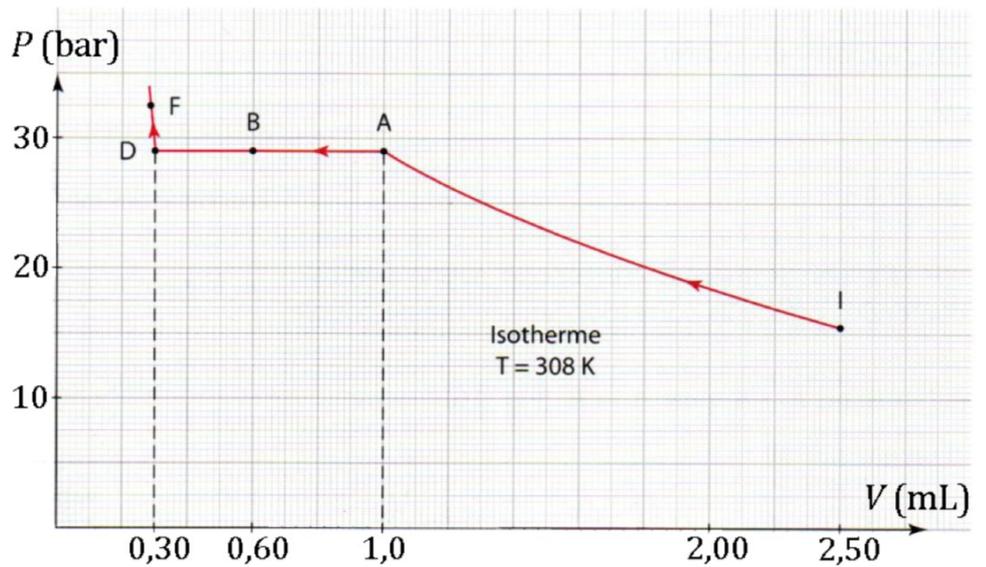
Ce théorème permet de décrire la proportion de chaque phase dans le mélange

Application

On étudie l'équilibre liquide-gaz de l'hexafluorure de soufre SF_6 . On place $n_0 = 1,54 \cdot 10^{-3}$ mol ou $m_0 = 2,25 \cdot 10^{-4}$ kg dans une éprouvette graduée, au contact d'un thermostat de température $T=308$ K.

À l'aide d'un piston, on comprime très lentement le système et on trace la courbe P en fonction de V. On suppose la transformation ainsi réalisée isotherme réversible.

On supposera que $\text{SF}_{6(g)}$ peut être assimilé à un gaz parfait.



1- Pour chaque état I, A, B, D et F, préciser l'état physique du corps pur.

2- Calculer le titre massique en vapeur en B.

PLAN

I- DU MICROSCOPIQUE AU MACROSCOPIQUE

II- QUELQUES DEFINITIONS

II.1- Le système

II-2 Comment caractériser l'état d'un système?

II-3 Variable d'état intensive et extensive d'un système

II-4 Fonction d'état d'un système

III EQUATION D'ETAT

III-1 Le Gaz Parfait

III-2 Comportement des gaz réels

III-3 Diagrammes des gaz

III-4 Interprétation à l'échelle microscopique de l'équation d'état.

III-5 L'équation d'état pour les liquides et les solides.

III-6 Volumes molaires V_M et massiques V_m

IV EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

IV-1 Définition

IV-2 Conditions d'équilibre

IV-3 Exemples

V L'ENERGIE INTERNE

V-1 Les différentes formes d'énergie

V-2 L'énergie interne

V-3 L'agitation thermique

V-4 Lien entre agitation thermique et température pour un gaz

V-5 Capacité thermique à volume constant

VI CORPS PUR DIPHAASE EN EQUILIBRE

VI-1 Définitions

VI-2 Diagramme (P ,T)

VI-3 Diagramme de Clapeyron (P,V)