

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

1.1 Description d'un système	3
1.1.1 Système thermodynamique	3
1.1.2 Variables d'état	4
1.1.3 L'équilibre thermodynamique	5
1.2 Énergie interne	6
1.2.1 Énergie d'un système et énergie interne	6
1.2.2 La capacité thermique à volume constant C_V	7
1.3 Modélisation macroscopique du gaz parfait	8
1.3.1 Hypothèses	8
1.3.2 Équation d'état	8
1.3.3 Vitesse des particules gazeuses	8
1.3.4 Énergie interne et capacité thermique	10
1.3.5 Limite de validité de l'équation d'état	10
1.4 Modélisation des phases condensées indilatables et incompressibles (PCII)	12
1.4.1 Ordre de grandeur des volumes massiques / molaires	12
1.4.2 Modèle des PCII	12
1.4.3 Énergie interne et capacité thermique	13
1.5 Corps pur diphasé en équilibre	13
1.5.1 Diagramme (P,T)	13
1.5.2 Diagramme de Clapeyron d'un corps pur diphasé	14

Questions de cours :

- Définir l'échelle mésoscopique et son intérêt. Définir le libre parcours moyen et donner quelques ordres de grandeur.
- Définir les termes suivants : variable d'état, équation d'état, fonction d'état ; équilibre thermodynamique.
- Énergie interne : définition et propriétés. Définition de la capacité thermique et de ses dérivées molaires et massiques. Cas du gaz parfait : expression de l'énergie interne et de la capacité thermique molaire dans les cas monoatomique (en partant de $U = \frac{3}{2}Nk_B T$) et diatomique (admis).
- Rappeler les hypothèses du gaz parfait. Donner l'équation d'état associée avec ses unités. Application au calcul du volume molaire dans les CNTP. Allure du diagramme en coordonnées de Clapeyron et d'Amagat pour un gaz parfait et un gaz réel.
- Présenter l'interprétation microscopique de la température, le lien avec l'énergie cinétique microscopique et l'énergie interne. Exprimer la vitesse quadratique moyenne et en donner un ordre de grandeur connaissant la masse molaire du gaz.
- Présenter le modèle des phases condensées indilatables et incompressibles (PCII). Propriété de l'énergie interne dans le cadre de ce modèle. Donner deux ordres de grandeurs de capacités thermiques : l'eau liquide et les solides usuels.
- Donner le diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur en précisant le nom des courbes, les différents états. Expliquer la différence de pente sur les isothermes.
- Énoncer et démontrer le théorème des moments lors d'un équilibre liquide-vapeur.

Capacités exigibles du BO :

- Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité.
- Citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.
- Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.
- Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
- Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
- Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
- Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique.
- Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.

- Citer 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.
- Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.
- Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.
- 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 ou 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) .

En mécanique du point et du solide ont été évoqué certains phénomènes n'étant pas conservatifs : l'énergie est dissipée, souvent du fait des frottements. Quelle conséquence cela a-t-il sur la matière qui compose le système étudié, et l'extérieur ? Grâce aux concepts de la thermodynamique que nous allons développer dans les prochains chapitres, nous allons tenter d'exprimer un nouveau principe de conservation de l'énergie (appelé le **premier principe**) en incluant une nouvelle **forme microscopique d'énergie** appelée **énergie interne**. À petite échelle, un nombre énorme de particules s'entrechoquent et parfois interagissent. Une étude statistique permet alors de décrire **en moyenne** le système à l'aide d'un petit nombre de paramètres, ainsi que de prévoir la faisabilité des transformations, essentiel à la compréhension de systèmes fondamentaux tels que les machines thermiques, dont le développement au XIXe siècle a conduit à poser les bases de la thermodynamique telle que nous la connaissons aujourd'hui.

I. Description d'un système

I.1 Système thermodynamique

a) Définitions

À notre échelle, tout système physique peut être considéré comme un système thermodynamique, mais on considère par la suite exclusivement des systèmes contenant trop de particules pour que la description individuelle de celles-ci soit possible.

Exemple : Imaginez l'étude d'une boule de billard sur un plateau, il y a deux paramètres de positions, trois de rotation (ou moins si roulement), tâche déjà hardue. Alors prenez-en dix, cent, ... seule une modélisation numérique peut simuler ce qu'il se passe, et encore avec difficulté.

Ce système est dit **homogène** si ses propriétés sont identiques en tout point, sinon hétérogène. Il est **isotrope** si ses propriétés sont identiques dans toutes les directions.

Par exemple, la pression est identique dans une colonne d'air de 10 m de hauteur, mais ce n'est absolument plus le cas dans une colonne d'eau : on perd le côté homogène. Le graphite est très bon conducteur électrique dans une direction parallèle aux plans de carbone, mais très mauvais dans une direction perpendiculaire : la conduction est donc anisotrope, à l'opposé d'un métal.

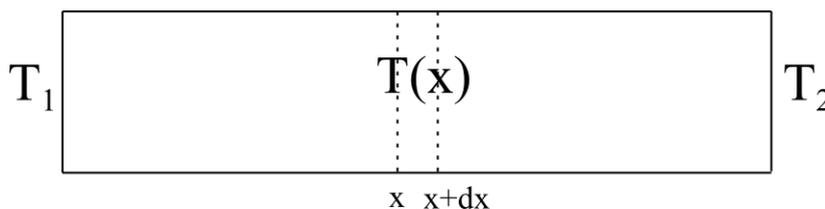
b) Échelles d'observation

On distingue plusieurs échelles d'observation d'un système :

- l'échelle **macroscopique** est notre échelle, mesurable avec des outils standards. La matière, constituée d'un nombre incroyablement grand de particules ($N = nN_A \sim 6,02 \cdot 10^{23}$ atomes) y paraît continue ;
- l'échelle **microscopique** est celle des particules élémentaires du système (atomes, ions, ...). Son ordre de grandeur est l'angström (10^{-10} m) ;

* l'échelle **mésoscopique** se situe à mi-chemin : elle est très grande devant l'échelle microscopique de sorte qu'un volume mésoscopique contient un grand nombre de particules (typiquement 10^{16} et un volume de $1 \mu\text{m}^3$), mais reste très petit devant l'échelle macroscopique et la taille totale du système étudié. La matière paraît encore continue à cette échelle.

Par exemple, on peut penser à une barre de cuivre maintenue à deux températures différentes entre ses deux extrémités :



À l'échelle macroscopique du système entier, la température n'est pas uniforme. Mais si on considère un système mésoscopique, comme une portion de barre comprise entre x et $x + dx$, on pourra considérer avec une bonne approximation que la température de ce système est uniforme. Décrire un tel système, c'est se placer à l'**échelle mésoscopique**.

Notons que la taille d'un système à l'échelle mésoscopique est évidemment dépendante de la taille du système entier. Par exemple, les météorologues utilisent, pour décrire les mouvements de l'atmosphère à l'échelle d'un hémisphère, une échelle mésoscopique définissant des *cellules d'atmosphère* de taille caractéristique la centaine de mètre!

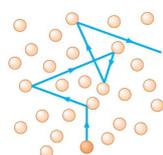


Exercice

On considère l'hélium gazeux contenu dans un ballon de baudruche. Quels paramètres sont nécessaires pour décrire ce système à l'échelle :

- microscopique ?
- macroscopique ?

c) Libre parcours moyen



Définition

Lorsque les molécules sont libres de se déplacer dans l'espace, on appelle **libre parcours moyen** la distance moyenne que parcourt une particule avant d'entrer en collision avec une autre particule.

Le libre parcours moyen dépend bien entendu de la densité du milieu. Par exemple, dans l'air :

Dénomination	Pression en Pa	Libre parcours moyen (ordre de grandeur)
Pression ambiante	10^5	100 nm
Vide grossier	10^3	10 μm
Ultravide	10^{-6}	1 km

d) Système ouvert, fermé, isolé

Un système thermodynamique est délimité par une frontière pouvant ou non être matérielle. Elle est visualisée par une surface virtuelle fermée, appelée **surface de contrôle** à travers laquelle peuvent s'opérer deux types d'échange : **matière et énergie**.

Définition

Le système est dit :

- **ouvert** s'il peut échanger de la matière ou de l'énergie avec l'extérieur ;
- **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur ;
- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie.

À noter qu'il n'existe pas véritablement de système isolé, on ne peut que réaliser une approximation. Par exemple il est souvent difficile de limiter les échanges d'énergie, en particulier ceux par rayonnement. L'étude des systèmes ouverts se fera quant à elle en 2e année.



1.2 Variables d'état

On constate expérimentalement qu'**un petit nombre de paramètres suffit à décrire un système constitué d'un grand nombre de particules**, ce qui au premier abord est loin d'être évident : on n'a pas besoin de connaître l'état précis de chaque particule, quelques paramètres caractérisant l'état **moyen** du système suffisent en pratique.

Définition

On appelle **variable d'état** une grandeur macroscopique permettant de caractériser l'état du système à l'équilibre. Ce type de variables peut être d'ordre :

- * mécanique (pression, volume, force) ;
- * électromagnétique (charge, potentiel,...) ;
- * chimique (quantité de matière,..) ;
- * thermodynamique (température).

La **température** est une grandeur liée à une approche statistique de la matière : elle représente la **tendance d'un système à céder de l'énergie via des transferts thermiques** :

- à très petite échelle la température est définie de manière cinétique par l'agitation des éléments (on parle d'agitation thermique), qui s'entrechoquent au sein des gaz, vibrent au sein des phases condensées ;
- à grande échelle, elle va caractériser par exemple le volume d'un corps (thermomètre à alcool) et est définie par rapport à des points fixes (en particulier le kelvin est défini à partir du point triple de l'eau valant $T = 273,16$ K).

On rappelle que
 $0^\circ\text{C} = 273,15$ K

On rappelle que ces variables peuvent être **intensives** (P, T , masse volumique,...) ou **extensives** (m, V, n, \dots).

Une grandeur molaire sera indiquée avec un m : X devient X_m . Une grandeur massique est bien souvent en minuscule : X devient x .

I.3 L'équilibre thermodynamique

Définition

Un système est dit à l'équilibre thermodynamique lorsque :

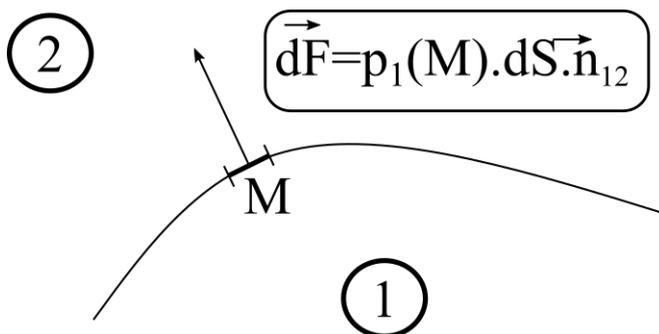
- * toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps
- * qu'il n'y a pas d'échange macroscopique (matière, énergie,..) avec le milieu extérieur.



Par exemple, une résistance électrique non alimentée de TP peut être à l'équilibre si sa température est constante. En revanche, ce ne sera plus le cas si elle se trouve connectée à une alimentation continue : bien que sa température soit après un certain temps constante, de l'énergie est sans cesse reçue puis transmise à l'air ambiant. On atteint un régime stationnaire, mais pour autant il y a bien un transfert thermique !

En pratique, si le système est isolé, l'équilibre est interne : pression et température sont constantes mais possiblement différentes de l'extérieur (exemple : bonbonne de gaz comprimé). Si le système est simplement fermé, on pourra avoir entre autres deux types d'équilibres.

a) Pression et équilibre mécanique



La pression s'exprime en Pa (pascal) dans le système international. Pour obtenir une force totale de pression, il y a deux cas à considérer :

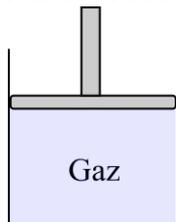
- la surface est plane et la pression uniforme : dans ce cas, on a simplement $\vec{F} = p.S\vec{n}$ où \vec{n} est le vecteur normal à la surface ;
- la surface n'est pas plane et/ou la pression non uniforme : dans ce cas, le calcul peut être plus complexe, car il faut faire la somme de toutes les forces élémentaires sur la surface : $\vec{F} = \iint_S p(M).dS\vec{n}$. (Exemple : calcul de force de pression sur un barrage, cf. SII)

Pour un système thermodynamique, on atteint très « rapidement » l'équilibre mécanique. On la traduit mathématiquement par la loi de la quantité de mouvement à l'équilibre, $\sum_i \vec{F}_i = \vec{0}$. Cela permet d'obtenir des relations entre pressions intérieure et extérieure.



Exercice

Déterminer la pression dans le gaz si le piston, immobile, a pour masse totale $m = 500$ kg et la pression extérieure est de $P_0 = 1,0$ bar. On donne la section du piston $S = 500$ cm².



b) Équilibre thermique

Lorsque deux corps à deux températures différentes sont mis en contact par l'intermédiaire d'un matériau conducteur thermique, il y a un transfert d'énergie qui s'effectue spontanément entre ces deux corps jusqu'à ce que les températures des deux corps soient les mêmes.

On dit qu'un système thermodynamique est en **équilibre thermique interne** si la température du système est **la même en tout point du système**. On dit que la température est **uniforme** dans le système.

On dit qu'un système thermodynamique est en **équilibre thermique avec le milieu extérieur** si la **température du système et la température du milieu extérieure sont égales**.

Un équilibre thermique est en général **beaucoup plus lent à obtenir que l'équilibre mécanique**.

c) Équation d'état

Définition

- * On peut caractériser l'équilibre du système si on connaît une relation entre les variables d'état du système appelée **équation d'état**, de la forme $f(P, V, T, n, \dots) = 0$. Il s'agit d'une équation reliant de manière assez simple les différentes variables d'état décrivant un système.

On verra des exemples par la suite.

II. Énergie interne

II.1 Énergie d'un système et énergie interne

Si on prend une approche microscopique, on peut définir l'énergie d'un système comme étant la somme de toutes les énergies mécaniques associées à chaque élément constituant le système : il faut donc avoir accès aux positions et vitesses de tous les éléments, ce qui est impossible en pratique. On va alors raisonner à l'aide de grandeurs "moyennes" que sont les variables d'état, et on écrit l'énergie E d'un système thermodynamique à l'équilibre comme la somme de trois composantes :

$$E = E_c + E_p + U \quad (1.1)$$

où :

- E_c est l'énergie cinétique macroscopique, relative au mouvement "visible" du système, c'est-à-dire son mouvement d'ensemble (de translation, rotation, ou une combinaison des deux) ;

- E_p est l'énergie potentielle totale macroscopique, décrivant par exemple l'effet d'une force extérieure (poids, champ électrique, etc.) ;

Énergie interne

L'**énergie interne**, notée U représente la contribution moyenne des énergies microscopiques des constituants du système, aussi bien cinétiques (chaque atome ayant une vitesse instantanée différente et bien supérieure à sa vitesse moyenne) que potentielles (prenant ainsi en compte les interactions complexes entre les constituants du système).

$$U = \left\langle \sum_i E_{c,\text{micro } i} + E_{p,\text{micro } i} \right\rangle \quad (1.2)$$

Propriétés

L'énergie interne est une **fonction d'état**, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de l'état du système et pas de la façon dont on a amené le système dans cet état, soit par exemple pour un gaz parfait on peut choisir :

$$* \quad U = U(T, V, n) \quad (1.3)$$

- Elle est **extensive** : $U(T, V, n) = n \times U_m(T, V)$;
- elle est **additive** : $U_{S_1 \cup S_2} = U_{S_1} + U_{S_2}$.

II.2 La capacité thermique à volume constant C_V

L'énergie étant un concept fondamental, il est crucial de savoir quantifier ses variations. On sait normalement le faire pour les énergies cinétique et potentielle macroscopiques (chap M3), voyons comment il est possible de le faire pour l'énergie interne. On se restreint pour cette année à des systèmes fermés où l'énergie interne ne dépend que de la température, on écrit donc $U = U(T)$. Pour décrire de manière empirique son évolution, on introduit une grandeur appelée capacité thermique à volume constant :

Capacité thermique à volume constant

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé la grandeur, notée C_V , telle qu'une variation d'énergie interne dU avec une variation de température dT , sans changement de volume s'écrive

$$dU = C_V dT$$

* soit encore

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

Cette grandeur s'exprime en J K^{-1} et est une **grandeur extensive**, qui *peut* dépendre de la température.

Dans le cas où C_V ne dépend pas de la température, la variation d'énergie interne s'écrit alors

$$U_f - U_i = C_V (T_f - T_i)$$

et permet de donner un sens physique à cette grandeur : elle **représente le coût énergétique à payer pour faire varier la température d'un corps d'un degré**, par exemple à 25°C $0,85 \text{ kJ K}^{-1}$ pour 1L d'air et $4,2 \text{ kJ K}^{-1}$ pour 1L d'eau liquide.

Exercice

Vrai ou faux : plus la capacité thermique d'un corps est grande, plus ses variations de température sont grandes quand on le chauffe.

On définit les capacités thermiques massiques $c_v = \frac{C_V}{m}$ et molaire $C_{v,m} = \frac{C_V}{n}$. Ces grandeurs sont-elles extensives ou intensives ?

L'énergie interne peut aussi dépendre du volume, mais pour des modèles introduits par la suite, cela nous suffira et restreindra peu les applications possibles

La notation $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ signifie que l'on dérive l'énergie interne selon la variable T , en laissant V constant. On parle de dérivée « partielle ».

III. Modélisation macroscopique du gaz parfait

III.1 Hypothèses

On considère qu'un gaz parfait est constitué d'atomes ou de molécules :

- **indéformables** (encore appelées "sphères dures") ;
- quasi-**ponctuelles** (le diamètre, $\sim 10^{-10}$ m, est négligeable devant le libre parcours moyen, typiquement 100 nm) ;
- ne subissant **aucune interaction** : leur trajectoire sont rectilignes et les chocs entre particules sont négligés (il y a des chocs avec les parois, par contre) ;
- se déplaçant de manière **complètement isotrope** dans tout l'espace ;
- la distribution des vitesses est enfin dite **homogène et isotrope** (même vitesse moyenne, et même probabilité d'aller dans les trois directions de l'espace).

III.2 Équation d'état

Équation d'état d'un gaz parfait

Sous ces hypothèses, on peut décrire la pression sur les parois contenant le gaz comme résultant d'un nombre incessant de chocs, de sorte que :

*

$$PV = nRT$$

où P est en Pascal, V en m^3 , n en moles, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ constante des gaz parfaits, et T en Kelvin.

Remarque : Un odg important à retenir est le volume molaire pour un gaz parfait :

*

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = 22,4 \text{ L mol}^{-1} \quad (1.4)$$

dans les conditions normales de température (273 K) et de pression (1 bar) (CNTP).



Exercice

On place dans les deux compartiments d'une enceinte cylindrique la même quantité n de deux gaz parfaits monoatomiques identiques. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section $S = 200 \text{ cm}^2$. Initialement, les deux gaz ont même température $T_0 = 300 \text{ K}$, même volume $V_0 = 10,0 \text{ L}$ et même pression $P_0 = 10 \text{ mbar}$, et le piston est au centre de l'enceinte.

1. Calculer la quantité de matière n de gaz dans chacun des compartiments.
2. On élève la température du compartiment de gauche jusqu'à $T_F = 350 \text{ K}$ tout en maintenant la température du compartiment de droite à T_0 .

(a) Traduire l'équilibre mécanique.

(b) Calculer le déplacement du piston, une fois le nouvel équilibre atteint.

1. $n = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

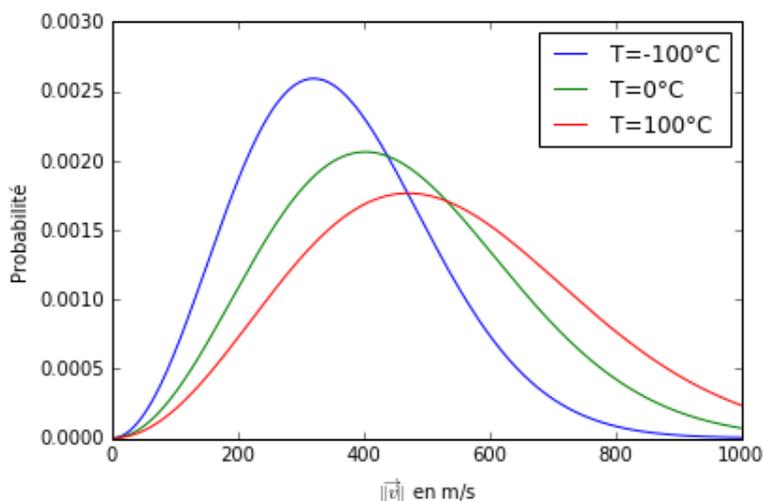
2. $P_1 = P_2$, soit en écrivant $P_1 V_1 = nRT_F$, $P_2 V_2 = nRT_0$, $V_1 + V_2 = 2V_0$, on aboutit à $x = \frac{V_0}{S} \frac{T_F - T_0}{T_F + T_0} = 3,3 \text{ cm}$.

III.3 Vitesse des particules gazeuses

a) Distribution statistique

Dans un gaz, les particules n'ont jamais toutes la même vitesse, et donc pas toutes la même énergie cinétique : il y a une **distribution statistique** de ces grandeurs physiques dans le gaz.

La physique statistique permet de décrire précisément la répartition de ces différentes grandeurs dans le gaz. À titre d'exemple, voici quand même la répartition des vitesses dans un gaz comme le diazote N_2 à différentes températures :



Nous aurons seulement besoin dans la suite d'une grandeur particulière, qui est l'**énergie cinétique moyenne de translation** des particules.

Cette énergie est seulement due à la translation du centre de masse de chaque particule dans le référentiel d'étude. Sa valeur moyenne pour le gaz est notée $\langle E_{c,part} \rangle$.

Si le gaz est constitué d'un seul type de particule, chacune de masse m_p , alors :

$$\langle E_{c,part} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\text{particules}} \frac{1}{2} m_p v^2 = \frac{1}{2} m_p \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m_p u^2 \quad (1.5)$$

*

avec $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ la **vitesse quadratique moyenne** des molécules du gaz : c'est la moyenne du carré des vitesses des particules.

b) Température cinétique

Pour un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique, même si toutes les particules ont des vitesses différentes, on admet que la vitesse quadratique moyenne de celle-ci est fixée.

On définit alors la température du gaz comme **une mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules** du gaz.

Plus précisément, la définition est la suivante :

Définition

La température cinétique T d'un gaz est définie par la relation :

$$T = \frac{2 \langle E_{c,part} \rangle}{3k_B} \iff \langle E_{c,part} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

avec $\langle E_{c,part} \rangle$ l'énergie cinétique moyenne de **translation** des particules, et k_B la **constante de Boltzmann**, une constante fondamentale en thermodynamique, de valeur $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \frac{R}{N_A}$ reliée à la constante des gaz parfaits et le nombre d'Avogadro.

Attention à la relation précédente : elle ne prend en compte que l'énergie cinétique de translation des particules, pas les autres forme d'énergie (voir plus loin).

c) Calcul de la vitesse quadratique moyenne

Exercice

Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules de diazote à $T = 20^\circ\text{C}$. Données : masse molaire du diazote $M = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \iff u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.6)$$

Soit numériquement, en convertissant bien la masse molaire dans les unités SI $u \simeq 511 \text{ m s}^{-1}$.

III.4 Énergie interne et capacité thermique

Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions, il faut juste prendre en compte l'énergie cinétique microscopique $\langle E_{c,micro} \rangle$ et éventuellement les énergies potentielles d'interaction à l'intérieur de chaque particule $\langle E_{p,micro} \rangle$, soit pour N particules :

$$U(T, V) = N \langle E_{c,part} \rangle + N \langle E_{p,part} \rangle \quad (1.7)$$

Ces termes ne dépendent alors pas du volume, ce qui amène à une loi :

Première loi de Joule

L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température, et non du volume, c'est-à-dire $U_m(T, V) \rightarrow U_m(T)$

On peut même aller plus loin pour un gaz parfait monoatomique, c'est-à-dire un gaz comportant que des atomes simples (cas des gaz nobles par exemple) : il n'y a pas d'interaction vu qu'il n'y a qu'un atome : $\langle E_{p,part} \rangle = 0$.

D'où l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique :

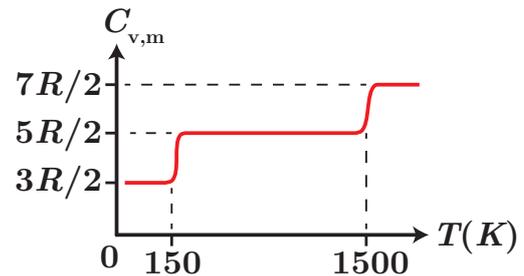
$$U_{GP,mono} = N \times \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A} RT = \frac{3}{2} nRT \quad (1.8)$$

* La capacité thermique à volume constant s'écrit alors :

$$C_{v,mono} = \frac{3}{2} nR \quad (1.9)$$

et la capacité thermique molaire est une constante $C_{V,m} = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vérifiée expérimentalement.

Pour des gaz plus complexes, la valeur précédente n'est plus vérifiée du fait des interactions à l'intérieur de chaque molécule, mais on constate expérimentalement que pour de nombreux gaz courants la valeur est quand même constante sur une grande plage de température. C'est par exemple le cas des gaz diatomiques (N_2, O_2, \dots).



Il faut compter, aux températures usuelles une énergie cinétique supplémentaire due à des **rotations**, soit pour un gaz parfait diatomique :

$$C_{v,dia} = \frac{5}{2} nR \implies U_{GP,dia} = \frac{5}{2} nRT \quad (1.10)$$

III.5 Limite de validité de l'équation d'état

En réalité le gaz parfait n'est qu'un modèle fonctionnant assez bien dans certaines conditions de température et de pression, mais on s'en éloigne rapidement du fait d'interactions. Une représentation très classique permettant de se rendre compte de la différence entre le modèle et la réalité s'appelle le **diagramme de Clapeyron** : cela consiste à représenter dans le plan (P, v) (ou (P, V)) les **isothermes** du fluide considéré, c'est-à-dire les courbes donnant la pression en fonction du volume massique pour une température fixée. Pour un gaz parfait,

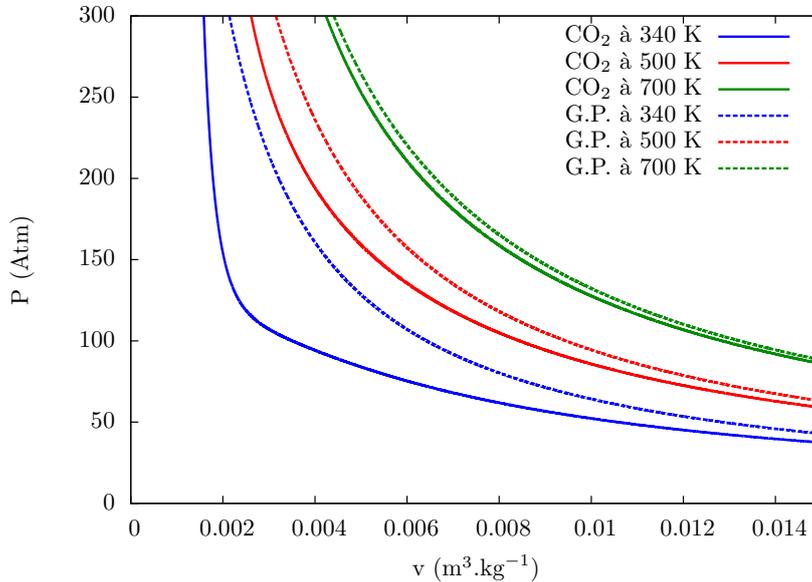
$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \iff P = \frac{RT}{Mv} \quad (1.11)$$

avec $v = \frac{V}{m}$, l'allure attendue est donc une **branche d'hyperbole**. En réalité on constate que le gaz réel (traits pleins sur la courbe ci-après) est proche mais reste en-dessous de la courbe d'un gaz parfait (en pointillés). C'est prévisible, la pression diminue du fait des interactions légèrement attractives entre particules.

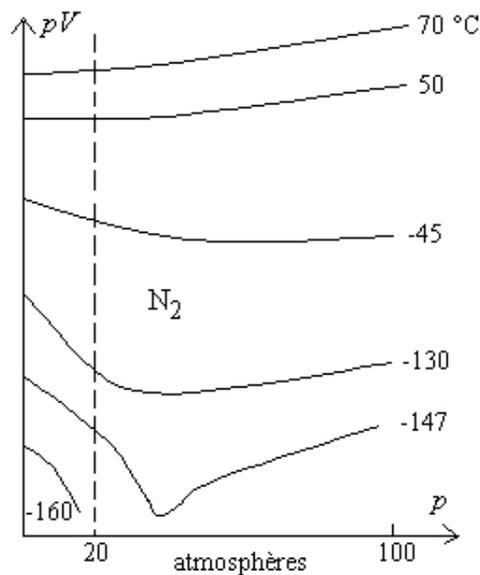
Aux plus hautes températures, il faut prendre en compte les **vibrations** possibles (détectées en spectroscopie infra-rouge).

À retenir

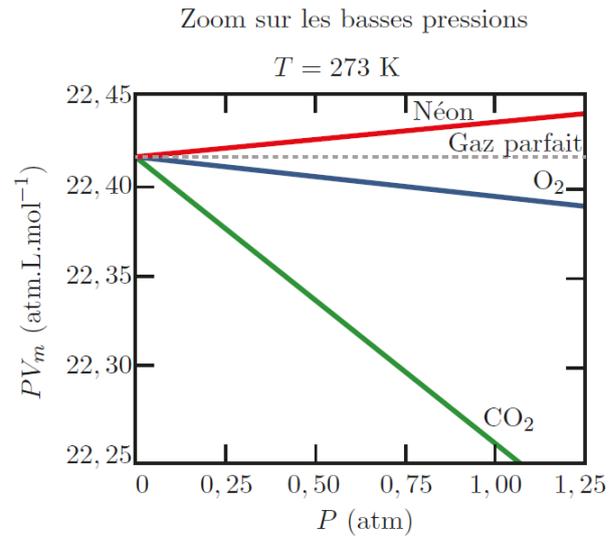
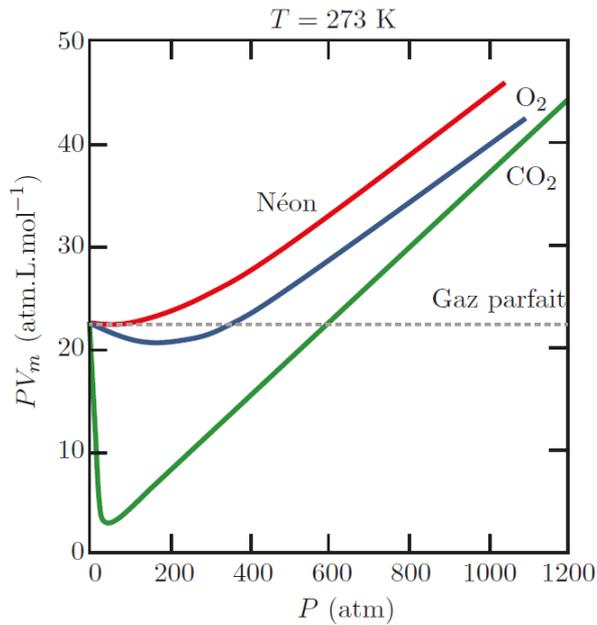
- * À faible pression ou aux hautes températures, le gaz réel tend à avoir le comportement d'un gaz parfait.



On peut aussi effectuer une autre représentation, dite d'**Amagat** où on trace le produit PV_m en fonction de la pression. Ci-dessous sont représentées des courbes isothermes à différentes températures pour un gaz réel, le diazote, à différentes températures :



Pour de faibles pressions (inférieures à quelques bars \simeq atmosphère), et des températures assez élevées, le produit est constant. C'est d'autant plus visible sur les courbes ci-dessous, où on a représenté les isothermes de plusieurs gaz à une seule température :



* On constate que pour le gaz parfait, $PV_m = P \frac{V}{n} = RT = \text{cste}$ pour une courbe isotherme, alors que pour le gaz réel, le produit n'est plus constant avec la pression.

D'autres modèles théoriques ont cherché à inclure les interactions entre particules, citons le modèle de Van der Waals tenant compte des interactions attractives de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (1.12)$$

où a est relié aux interactions attractives et indique une diminution de la pression par rapport au modèle du gaz parfait ($P = P_{\text{GP}} - \frac{n^2 a}{V^2}$), et b le volume molaire occupé par les molécules de gaz (le volume accessible étant alors diminué de nb).
Pour chaque gaz, il est alors possible d'ajuster au mieux la courbe réelle en choisissant bien les paramètres a et b .

IV. Modélisation des phases condensées indilatables et incompressibles (PCII)

IV.1 Ordre de grandeur des volumes massiques / molaires

On parle de phases condensées car les corps, à l'état solide comme liquide, sont beaucoup plus denses. Cela traduit le fait que la masse volumique est bien plus grande, ou inversement le volume massique est plus petit :

	eau liquide	eau vapeur
ρ (kg m^{-3})	1000	0.59
$v = \frac{1}{\rho}$ ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	10^{-3}	1,69

* Concernant les grandeurs molaires, par exemple pour l'eau, le volume molaire est de $V_m = \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ sous forme liquide, à comparer avec le volume molaire dans les CNTP pour un gaz parfait, donné précédemment et valant $V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

IV.2 Modèle des PCII

Ce terme regroupe les corps à l'état solide et à l'état liquide.

PCII et équation d'état

Dans la plupart des situations on peut considérer que les phases condensées sont incompressibles (insensibles aux contraintes mécaniques = forces de pression) et indilatables (insensibles aux contraintes thermiques) et donc on écrit l'équation d'état :

$$* \quad V = nV_{0,m} \quad (1.13)$$

où $V_{0,m}$ est homogène à un volume molaire et est une constante.

Les effet de dilatation ou compression sont par contre nécessaire pour traiter la propagation du son et la dilatation dans un thermomètre sous l'effet de la variation de température.

IV.3 Énergie interne et capacité thermique

Du fait du volume constant pour un système de quantité de matière donné, le volume perd son statut de variable et donc l'énergie interne molaire vérifie également la première loi de Joule : $U_m = U_m(T)$.

D'autre part on définit également une capacité thermique, mais il est quasi-impossible de la prévoir théoriquement, on conduit alors des mesures expérimentales. Quelques exemples sont néanmoins à connaître :

- * la capacité thermique massique de l'eau liquide est $c_{\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ (soit $C_{\text{eau,m}} = 75,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ élevée par rapport aux gaz, mais l'eau est un liquide de capacité thermique particulièrement élevée) ;
- * pour de nombreux solides $C_{v,m} = 3R$ et constitue la loi de empirique de Dulong et Petit.

Exercice

Un verre (masse $m_1 = 200 \text{ g}$) d'eau chaude ($V = 150 \text{ mL}$) à $T_1 = 60^\circ\text{C}$ est placé dans une pièce de volume 200 m^3 à température ambiante de $T_2 = 20^\circ\text{C}$. La pression est de $1,0 \text{ bar}$. L'air est considéré comme un gaz parfait diatomique. On donne $c_{\text{verre}} = 0,72 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

1. Calculer la variation d'énergie interne de l'ensemble verre + eau. Interpréter le signe.
 2. On précise que la variation d'énergie interne de l'air est l'opposée à celle calculée précédemment. Quelle est alors la variation de température de l'air ? Conclure.
1. Énergie interne additive, d'où : $\Delta U = (m_1 c_{\text{verre}} + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}})(T_2 - T_1) = -31 \text{ kJ}$.
 2. $n_{\text{air}} = \frac{PV}{RT} = 8 \cdot 10^3 \text{ mol}$. Donc $T_{\text{air}} = T_2 + \frac{-\Delta U}{n_{\text{air}} \cdot \frac{5}{2} R} = 20,2^\circ\text{C}$. Soit une très faible augmentation, signe que l'air ambiant joue plutôt le rôle de thermostat.

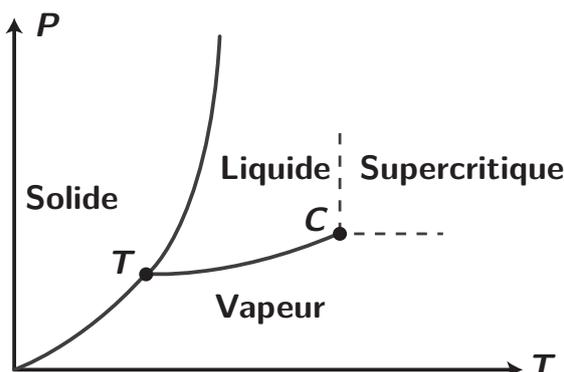
V. Corps pur diphasé en équilibre

V.1 Diagramme (P,T)

Le diagramme (P, T) est une représentation dont les variables considérées sont 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.

a) Lecture

De façon générale, un diagramme de phases (P, T) restreint au voisinage du point triple a l'allure représentée ci-dessous :

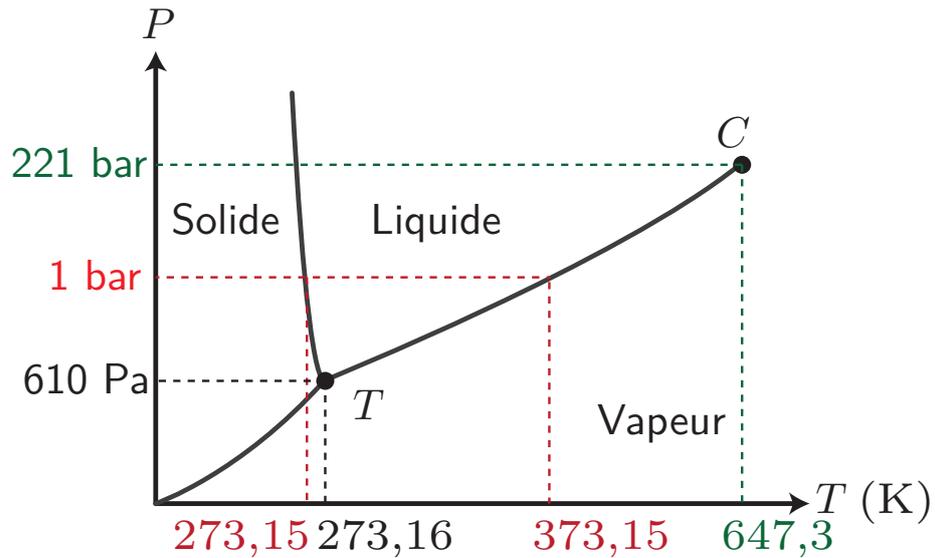


On y distingue :

- Trois zones de stabilité, à attribuer avec bon sens !
- Trois lignes de changement d'état ou lignes de coexistence entre les deux états stables de part et d'autre.
- * Deux points particuliers :
 - le point triple, souvent noté (III) ou (T) , qui donne l'unique couple (P_T, T_T) 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.

<https://www.youtube.com/watch?v=-AXJISFdC2E>

Le cas de l'eau est un peu particulier, la pente de la ligne de changement d'état liquide/solide est négative :



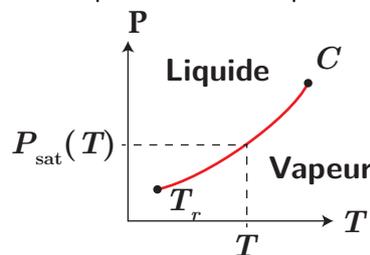
Exercice

Pourquoi glisse-t-on avec des patins sur la glace, au regard de cette propriété de pente négative ?

<https://www.youtube.com/watch?v=V0HoLd2BQyU> (expérience de Tyndall).

b) Condition de coexistence

Lorsqu'un corps pur est en équilibre stable sous deux phases A et B alors la pression et la température de coexistence ne sont pas indépendantes l'une de l'autre : il existe une relation $P = P_{AB}(T)$. La pression associée à l'équilibre liquide-vapeur s'appelle **pression de vapeur saturation** (ou pression de saturation). Cela traduit le fait qu'à une température donnée, il n'existe qu'une seule pression pour laquelle un équilibre stable est possible. Si on prend spécifiquement l'équilibre liquide-vapeur :



- si $P < P_{\text{sat}}(T)$, le système ne contient que de la vapeur dite "sèche" (pas de liquide) ;
- * si $P > P_{\text{sat}}(T)$, le système ne contient que du liquide ;
- si enfin $P = P_{\text{sat}}(T)$ le système contient à la fois liquide et vapeur.

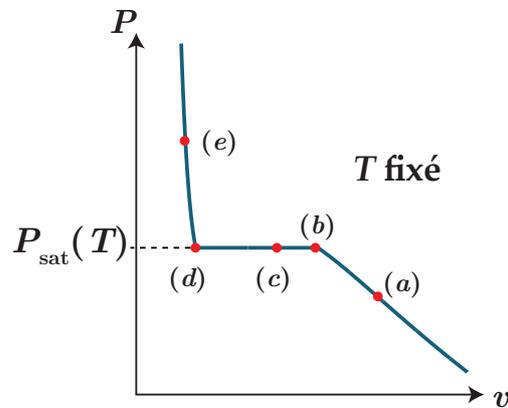
Lorsqu'il y a présence de deux états en même temps, on aimerait pouvoir dire plus, en particulier la proportion d'eau se trouvant dans chacune des phases ... mais ce n'est pas possible : tant que les deux phases sont présentes, et quelle que soient les proportions respectives, le point représentatif 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) .**

V.2 Diagramme de Clapeyron d'un corps pur diphasé

a) Construction expérimentale d'un diagramme de Clapeyron

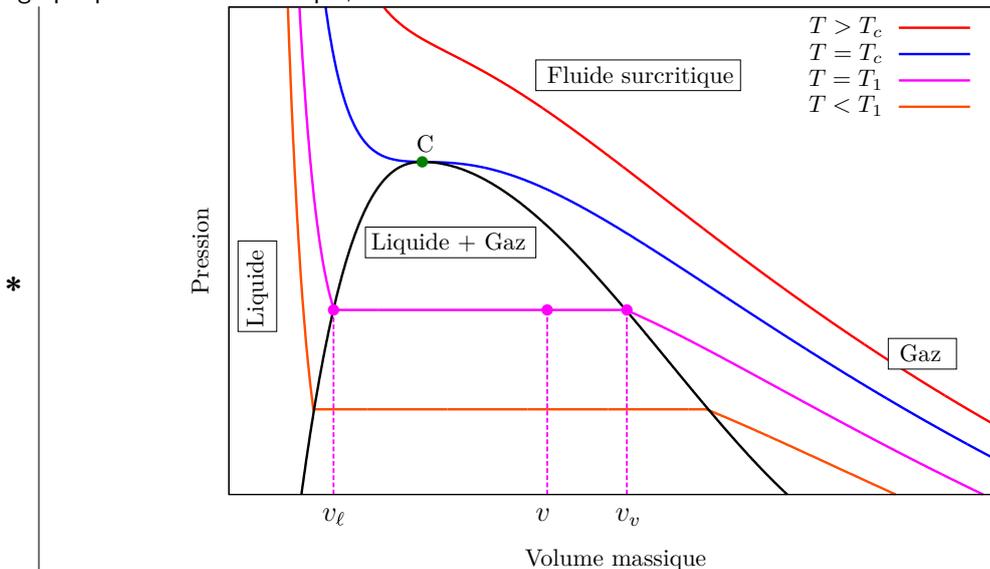
On se sert alors du diagramme de Clapeyron (P, v) représentant la pression en fonction du volume massique. Expérimentalement, il est possible de suivre la pression en fonction du volume massique que l'on diminue progressivement pour un système fermé (par exemple une enceinte avec un piston). On observe alors plusieurs phases lorsque v décroît :

Pour les puristes, on parle de diagramme de Clapeyron pour les variables (P, v) et de diagramme de Watt pour les variables (P, V) .



- * ■ un état de vapeur seule (a) conduisant à l'apparition de la première goutte de liquide en (b) ;
- * ■ le changement d'état commence alors à se produire, à $P = P_{\text{sat}}(T)$ constant, il y a alors apparition d'un plateau de pression constante, jusqu'à l'état (d) où toute la vapeur s'est liquéfiée ;
- * ■ une augmentation beaucoup plus brutale de la pression dès lors qu'on n'a que du liquide (e).

On peut réaliser un ensemble de courbes pour différentes températures, on aboutit alors à un graphique très caractéristique, à connaître :



Différentes isothermes comme celle précédente sont représentées (la température des isothermes croît avec la pression), définissant des courbes et zones notables :

- **liquide** : dans cette zone, le volume massique est faible, c'est-à-dire sa densité importante ;
- **gaz / vapeur** : c'est l'inverse, on parle souvent de "vapeur sèche" faisant référence au fait qu'il n'y a pas de liquide en équilibre avec la vapeur ;
- **fluide surcritique** : zone délimitée par $T > T_c$, au dessus de l'isotherme possédant un point d'inflexion où un corps pur est à l'équilibre à l'état surcritique ;
- **liquide et gaz** : corps pur à l'équilibre avec deux phases qui coexistent ;
- la **courbe de saturation** (forme en cloche) correspond à la délimitation de tous les paliers horizontaux, la portion de gauche étant appelée **courbe d'ébullition** car en ce point apparaît la première bulle de vapeur si le système est initialement liquide, et **courbe de rosée** pour la portion de droite car la première goutte de liquide apparaît en ce point si initialement le système est gazeux.

b) Compressibilité d'un fluide

On constate la **différence de pente** des isothermes lorsqu'on se trouve dans une zone liquide ou gaz :

- pente très élevée pour la partie liquide, retraduisant le modèle de la PCII où le fluide est difficilement compressible car une augmentation de pression influe très peu sur le volume massique (et donc *a fortiori* sur le volume) ;
- pente très faible pour la partie gazeuse, soulignant bien le caractère fortement compressible d'un gaz.

c) Description d'un mélange diphasé

Les différents états sur un plateau horizontal lors de l'équilibre liquide-vapeur peuvent être décrits par certaines grandeurs appelées des **titres massiques** (on peut aussi en définir des molaires) en vapeur ou en liquide, respectivement

$$w_v = \frac{m_v}{m_\ell + m_v} \quad \text{et} \quad w_\ell = \frac{m_\ell}{m_\ell + m_v} \quad (1.14)$$

sachant que $w_v + w_\ell = 1$. On peut alors connaître ce titre en fonction du point sur le palier :

Théorème des moments

Le titre massique en vapeur s'exprime de la forme suivante :

$$* \quad w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{ML}{VL} \quad (1.15)$$

où v_ℓ est le volume massique du liquide saturant seul (lorsque $w_v = 0$), et v_v est le volume massique de la vapeur saturante seule (lorsque $w_v = 1$). On peut transposer cette expression au cas de w_ℓ .



Démonstration

Pour le démontrer, on part de l'expression du volume massique en un point donné du plateau :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_v + V_\ell}{m_v + m_\ell} = \left(\frac{m_v}{m_v + m_\ell} \right) v_v + \left(\frac{m_\ell}{m_v + m_\ell} \right) v_\ell \quad (1.16)$$

par simple définition des volumes massiques. Nous introduisons ensuite w_v et w_ℓ :

$$* \quad v = w_v v_v + w_\ell v_\ell = w_v v_v + (1 - w_v) v_\ell \quad (1.17)$$

(encadré car parfois utile aussi). On tire de cette équation l'expression de w_v :

$$w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} \quad (1.18)$$

Le vocabulaire utilisé (règle des moments) souligne l'analogie avec la mécanique : si vous aviez une barre suspendue en M, et que vous imaginez les titres massique en liquide et vapeur étaient des "masses" suspendues en E et R, alors il faudrait que ces masses vérifient exactement la même règle pour que la barre soit équilibrée.

d) Variables mises en jeu

Faisons un bilan des variables nécessaires pour décrire un système dit **thermoélastique** : il y a au maximum quatre variables d'état, que sont la pression P , le volume V , la température T et la quantité de matière n (ou de façon équivalente la masse m). Une fois la taille du système défini (masse ou quantité de matière), on a donc besoin au plus de connaître 3 grandeurs pour décrire complètement le système. Cependant cela dépend de l'état considéré, car ces 3 variables ne sont pas indépendantes :

*

- pour un état monophasé, pression et température peuvent évoluer librement (au sein du diagramme (P, T)), mais il existe en général une relation fixant le volume (PCII : $V = \text{cste} = nV_m$, gaz parfait $V = \frac{nRT}{P}$) : il faut donc 2 variables pour décrire le système ;
- pour un état diphasé, la pression est reliée à la température, cependant le volume total peut varier librement suivant la composition du mélange : **il faut donc également deux variables, par exemple la température et la connaissance d'un titre massique**. Les autres grandeurs s'en déduisent des relations étudiées précédemment.

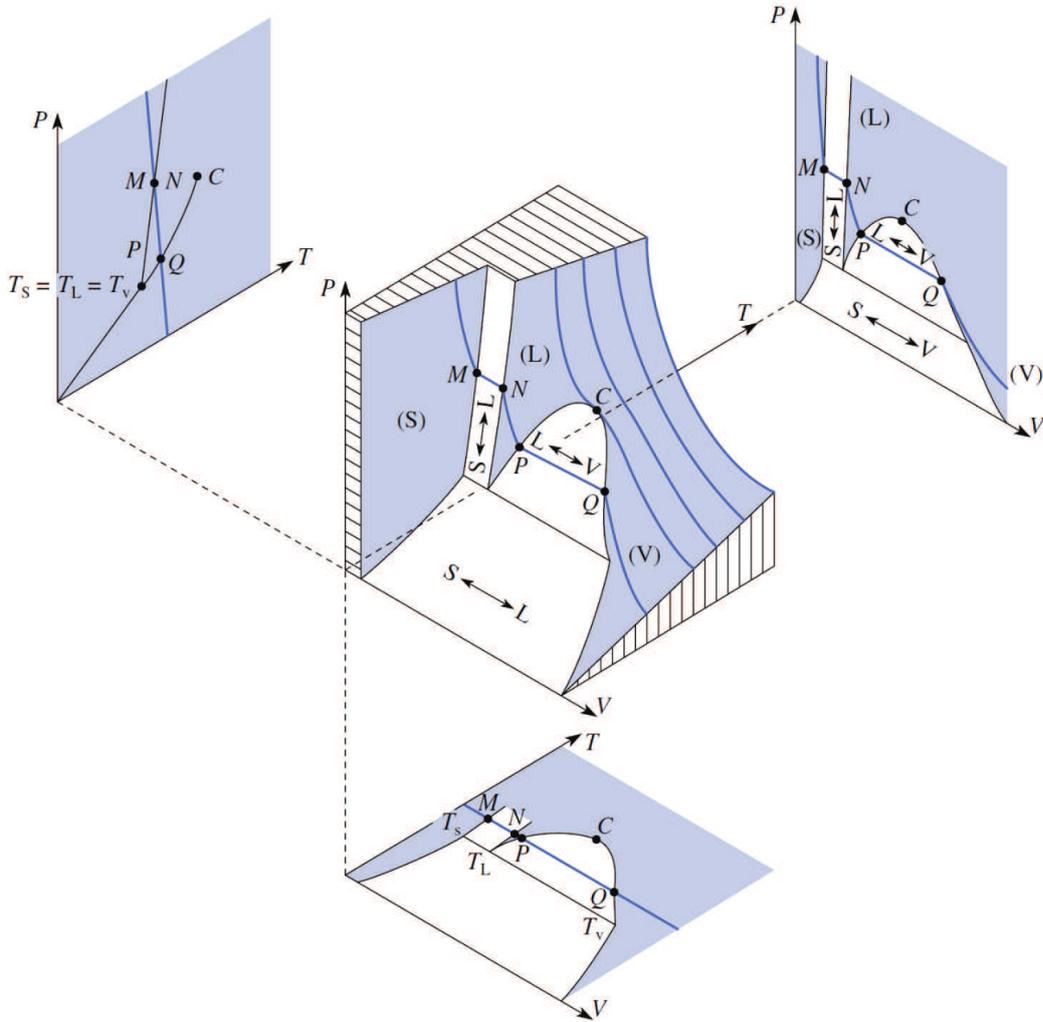


Diagramme (P, V, T) d'un corps pur

Exercices

1.1 Air dans une pièce

On considère une pièce de 10 mètres sur 10 mètres, de hauteur 2,50 mètres. La température de la pièce est de 20 °C, et la pression est de 1 bar. On donne $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$. On donne $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

1. Calculer la masse molaire moyenne M_{air} de l'air (résultat à connaître par ailleurs), si la composition est en ordre de grandeur de 80% de diazote et 20% de dioxygène.
2. Calculer la masse m d'air contenue dans la pièce en supposant que l'air est assimilable à un gaz parfait.
3. Calculer la capacité thermique à volume constant du système.
4. Quelle est l'énergie cinétique totale des molécules du gaz contenue dans cette pièce ?

1.2 Équilibre thermique d'un système

Une enceinte rigide de volume $V_0 = 20 \text{ L}$ parfaitement calorifugée (ne permettant pas d'échange thermique avec l'extérieur) et de capacité thermique négligeable contient un gaz parfait diatomique à la température $T_0 = 21 \text{ °C}$ sous la pression $P_0 = 1,0 \text{ bar}$. On introduit également dans l'enceinte un bloc de cuivre de masse $m = 100 \text{ g}$, de masse volumique $\rho = 8,96 \text{ g cm}^{-3}$ et de capacité thermique massique $c = 0,385 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La température initiale du bloc de cuivre est $T_1 = 200 \text{ °C}$.

1. Vérifier que l'on peut négliger le volume occupé par le cuivre devant celui du gaz.
2. Quelles propriétés vérifient la fonction d'état énergie interne ?
3. Exprimer la variation d'énergie interne totale du système en fonction de la température d'équilibre final T_F (inconnue) et des autres données du problème.
4. Nous verrons un peu plus tard que pour un système isolé, $\Delta U = 0$. En déduire la température et pression finale de l'enceinte.
5. On réalise la même expérience en utilisant une enceinte fermée par un piston mobile placé au contact de l'extérieur, de pression constante P_0 . À votre avis, qu'est-ce que cela va changer qualitativement sur le bilan énergétique du système ?

1.3 Coup de pompe ?

Estimer combien de coups de pompe il est nécessaire de réaliser pour doubler la pression à l'intérieur d'un pneu de voiture. On introduira certains ordres de grandeurs cohérents.

1.4 Chauffe-eau solaire

On se propose de déterminer le temps que met un chauffe-eau solaire de 4 m^2 pour chauffer l'eau d'un réservoir de 200 L de 20 °C à 50 °C. On modélise les pertes (rendement de conversion imparfait) par un rendement de $\eta = 80\%$. On précise la distance Terre-Soleil : $d_{TS} = 150 \cdot 10^6 \text{ km}$, et la puissance totale émise par le Soleil $P_S = 386 \cdot 10^{24} \text{ W}$, dans toutes les directions de l'espace. On suppose enfin que l'énergie reçue de la conversion d'énergie est sous forme d'énergie interne. Calculer l'ordre de grandeur du temps de chauffe.

1.5 Diagramme (P,v) et règle des moments

1. Dessiner sans aucune aide l'allure du diagramme (P,v) pour un corps pur avec changement d'état, avec une courbe isotherme sous-critique. Donner le nom des différentes courbes de ce diagramme. On notera R le point d'intersection de l'isotherme avec la courbe de rosée et E le point d'intersection de l'isotherme avec la courbe d'ébullition.

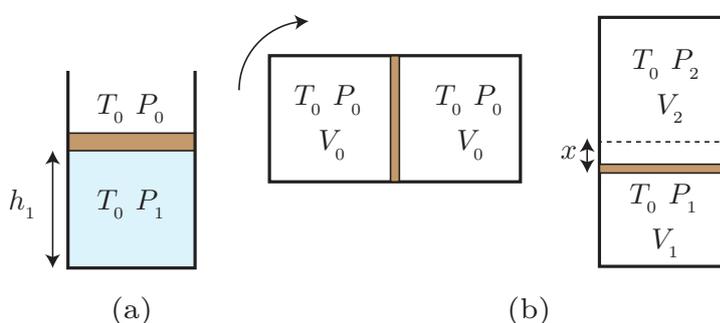
On lit dans un Handbook quelques valeurs pour l'eau (v_l et v_g désignent les volumes massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante)

Température (°C)	P_{sat} (MPa)	v_l ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	v_g ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
80	0,0474	$1,029 \cdot 10^{-3}$	3,41
100	0,1013	$1,044 \cdot 10^{-3}$	1,67
130	0,2701	$1,070 \cdot 10^{-3}$	0,668

- On considère un système indéformable de volume total 1L initialement constitué uniquement de 1,0g de vapeur d'eau, porté à la température de 130°C. A l'équilibre, le système est-il diphasé ou monophasé? Justifier.
- La température de ce système est alors abaissée à 100°C, à volume constant. Le système est-il diphasé? Si oui, calculer sa composition massique en chaque phase. Quelle est la pression en vapeur d'eau du système à l'équilibre?
- Même question si on abaisse la température jusque 80°C.
- Représenter qualitativement ces différentes transformations dans le diagramme de Clapeyron tracé à la question 1.

1.6 Équilibre de pression ★

Considérons dans un premier temps la situation *a* d'une enceinte cylindrique verticale contenant une quantité de matière n de gaz parfait à la pression P_1 surmontée par un piston de masse m et de section S . Le milieu extérieur se trouve à température et pression constantes T_0 et P_0 .



- Déterminer la hauteur h_1 du piston à l'équilibre en fonction de n , R , T_0 , m , g , S et P_0 .

Compliquons un peu... On considère maintenant la situation (b) d'une enceinte constituée de deux parties de volume $V_0 = 10,0\text{L}$ contenant la même quantité de gaz n (considéré comme parfait). Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section $S = 200\text{cm}^2$ et masse $m = 500\text{g}$ se déplaçant sans frottements. La pression initiale dans les deux compartiments vaut $P_0 = 10\text{mbar}$. Initialement, le piston est à l'équilibre, et on place l'enceinte à la verticale. La température du gaz est de $T_0 = 300\text{K}$.

- Calculer la pression dans le compartiment inférieur à l'état d'équilibre, en supposant que la température soit inchangée. On déterminera dans un premier temps un polynôme de degré 2 sur la pression finale du compartiment inférieur P_1 ne faisant intervenir que P_0 , m , g et S que l'on résoudra.
- En déduire alors le déplacement du piston par rapport à sa position initiale. On négligera l'épaisseur du piston.

1.7 Stockage dans un ballon d'eau chaude

On souhaite stocker une masse m d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisée par une cuve fermée, indéformable et de volume $V_0 = 200\text{L}$. Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue à $T_i = 333\text{K}$ passe à la température $T_f = 773\text{K}$. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

- Lorsqu'il est presque vide, le ballon contient 400 g d'eau.
 - En utilisant le diagramme de Clapeyron, déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à T_i .
 - Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel? Déterminer la pression P_f correspondante et commenter.
- Le ballon est maintenant plein et contient 100 kg d'eau. Reprendre les questions précédentes et déterminer la pression P_2 à l'issue de l'échauffement. Conclusion?

