

## Descriptions microscopique et macroscopique de la matière

### Préambule sur la thermodynamique

- La thermodynamique s'intéresse à des **systèmes macroscopiques** (contenant un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro) ;
- prévoir l'évolution de chaque particule en appliquant les lois de la mécanique est impossible et inutile ;
- les lois de la thermodynamique de nature statistique permettent de déterminer la valeur la plus probable des quelques grandeurs d'état caractérisant le système (pression, température, volume, . . .) ;
- à l'**équilibre thermodynamique**, le système est décrit par une **équation d'état** traduisant la relation entre les variables d'état : exemple  $PV = nRT$  pour un gaz parfait.

## 1 Description de la matière

### 1.1 Les états de la matière

La matière existe principalement sous trois états : **solide**, **liquide**, et **gaz**.

- **À l'échelle macroscopique**, selon l'expérience courante :
- un solide a une forme définie et un volume propre et invariable ;
  - un liquide n'a pas de forme définie mais un volume propre et invariable ;
  - un gaz n'a ni forme définie ni volume propre (il occupe tout l'espace offert).

**Dans les conditions de température et de pression ambiantes**, les phases condensées (solide et liquide) se distinguent des gaz par une densité supérieure d'un facteur de l'ordre de 1000. Ainsi l'eau liquide a une masse volumique de  $1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ , l'air de  $1,2 \text{ kg.m}^{-3}$ .

- **À l'échelle microscopique** :
- dans un solide, les entités occupent des positions bien définies (cf. cours de cristallographie), la distance entre ces particules est de l'ordre de leur taille ;
  - dans un liquide, si la distance entre les entités est voisine de celle dans le solide, les particules sont libres de se déplacer les unes par rapport aux autres ;

- dans un gaz, la distance entre particules est très supérieure à la taille de celles-ci. Les particules occupent des positions aléatoires.

### 1.2 Libre parcours moyen

On appelle **libre parcours moyen** la distance  $l$  parcourue par une particule entre deux chocs. L'ordre de grandeur du libre parcours moyen est :

- $l \simeq 10^{-10}$  m dans un liquide ;
- $l \simeq 10^{-7}$  m dans un gaz dans les conditions ambiantes.

### 1.3 Les échelles de description de la matière

→ **échelle macroscopique** : à cette échelle, notée  $L$ , de l'ordre de la taille du système (dimension du solide, de la pièce occupée par le gaz), la matière paraît continue. Cette échelle ne permet pas d'étudier les détails du système.

→ **échelle microscopique** : à cette échelle, notée  $d$ , de l'ordre de la distance moyenne entre particules, la matière est discontinue. Cette description, trop complexe, n'est pas nécessaire pour décrire le système.

→ **échelle mésoscopique** : c'est une échelle intermédiaire de taille caractéristique  $a$ . Pour un volume de taille mésoscopique :

- $a \gg d$  assure que le volume contient suffisamment d'entités pour effectuer des moyennes et définir localement pression, température, masse volumique.
- $a \ll L$  permet de décrire les évolutions de ces grandeurs au sein du système.

Par exemple, pour étudier l'air présent dans la pièce, on pourra découper le système en petits cubes de côté  $a = 1,0$  mm.

## 2 Étude d'un gaz à l'échelle microscopique

Dans cette partie, on cherche à relier les grandeurs macroscopiques (pression, température) caractérisant l'état du gaz aux caractéristiques microscopiques des molécules du gaz.

### 2.1 Équilibre thermodynamique et distribution des vitesses

#### Définition de l'équilibre thermodynamique

À l'équilibre thermodynamique, les grandeurs physiques macroscopiques décrivant le système ne dépendent pas du temps et sont les mêmes en tout point du système.

## Distribution des vitesses à l'équilibre thermodynamique

→ *Agitation moléculaire* :

Dans un fluide, la trajectoire d'une molécule traduit une marche au hasard ; le vecteur vitesse change en norme, en direction et en sens au gré des chocs entre molécules ; c'est l'hypothèse du **chaos moléculaire**.

→ *Hypothèses sur la distribution des vitesses* :

Soit un élément de volume  $d\tau$  défini à l'échelle mésoscopique : petit à l'échelle macroscopique mais suffisamment grand à l'échelle microscopique pour contenir un grand nombre de particules.

Soit  $\{\vec{v}_i\}$  l'ensemble des vitesses des particules de cet élément de volume ; cette distribution de vitesses possède les propriétés suivantes :

★ **Stationnarité** : la répartition statistique des vitesses est la même à tout instant ; on dit qu'elle est stationnaire ; cette hypothèse traduit la notion d'équilibre thermodynamique.

★ **Homogénéité** : quel que soit l'élément de volume considéré, la répartition statistique des vitesses est identique ; on dit que la distribution des vitesses est homogène, elle ne dépend pas du point considéré.

★ **Isotropie** : les directions de l'espace sont équiprobables pour  $\{\vec{v}_i\}$  ; on dit que la distribution des vitesses est isotrope ; il en résulte que la moyenne des vitesses est nulle, ce qui traduit le repos du fluide à l'échelle macroscopique.

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$$

La valeur moyenne ne permettant pas de caractériser l'état de mouvement des particules, dans toute la suite, on caractérisera la distribution des vitesses par la donnée de la **vitesse quadratique moyenne**, notée  $v^*$  et définie par :

$$v^{*2} = \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}}$$

## Le modèle du gaz parfait monoatomique GPM

→ *Cas général du gaz réel polyatomique* :

★ un gaz réel est souvent un gaz polyatomique constitué de molécules :  $O_2, N_2, \dots$

★ les molécules ont une dimension finie et peuvent se percuter ;

★ en plus d'un mouvement de translation, les entités polyatomiques ont des mouvements de vibrations et de rotations liés à leur structure interne ;

★ les molécules interagissent à distance *via* des forces intermoléculaires en  $(1/r^7)$ .

→ *Modèle du gaz parfait monoatomique GPM* :

★ le gaz est monoatomique c'est à dire composé d'atomes (gaz rares  $He, Ne, \dots$ ), on néglige la structure interne des particules ;

★ le gaz est parfait : les atomes sont supposés ponctuels (plus de chocs possibles entre eux) et sans interaction à distance.

→ *Validité du modèle* :

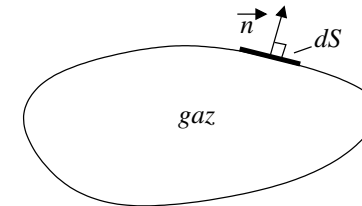
Le modèle du GPM est réaliste dans la limite des faibles densités (distance grande entre particules vis à vis de la taille de celles-ci).

## 2.2 Pression cinétique

### Notion de pression

La force pressante exercée par un fluide sur un élément de surface, d'aire  $dS$  et de vecteur unitaire normal sortant  $\vec{n}$ , a pour expression :

$$d\vec{f} = P dS \vec{n} \quad \text{avec } P \text{ la pression en pascal ; } 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$$

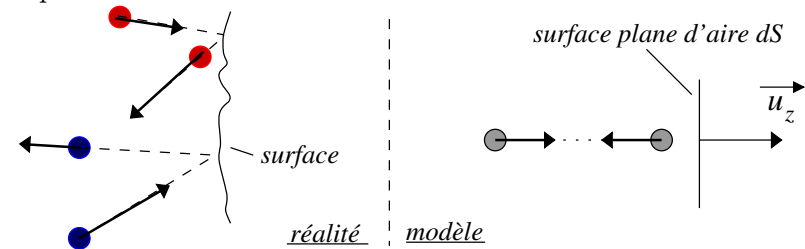


### Expression de la pression cinétique

On cherche à déterminer la pression exercée par le GPM sur la paroi de l'enceinte le contenant.

→ *Phénomène physique* :

Les particules, possédant toutes les vitesses et les incidences possibles, viennent frapper la paroi.



En 1 seconde, une surface de  $1 \text{ mm}^2$  subit de l'ordre de  $10^{22}$  chocs ; l'équilibre thermodynamique et le fait de n'accéder *via* le détecteur qu'à un effet moyenné vont nous permettre d'adopter un modèle simplifié.

→ **Modèle simplifié** :

★ les particules ont toutes la même vitesse en norme, égale à la vitesse quadratique moyenne  $v^*$  ;

★ tout en préservant l'isotropie de la distribution des vitesses, on suppose que les particules ne se déplacent que selon trois directions et donc 6 sens et cela de manière équiprobable ;

★ dans le cadre du modèle du GP, les particules se déplacent en ligne droite (absence d'interaction) sauf lorsqu'elles rebondissent sur la paroi.

→ **Choc d'une particule sur la paroi** :

La particule rebondit sur la paroi de telle façon que :

$$\text{avant le choc : } \vec{v} = v^* \vec{u}_z ; \text{ après le choc } \vec{v}' = -v^* \vec{u}_z$$

On en déduit la variation de quantité de mouvement de l'entité lors du choc :

$$\Delta \vec{p}_{\text{part.}} = \vec{p}_{\text{après}} - \vec{p}_{\text{avant}} = m(\vec{v}' - \vec{v}) = -2mv^* \vec{u}_z$$

→ **Transfert de quantité de mouvement** :

La deuxième loi de Newton appliquée à l'entité rebondissant sur la paroi s'écrit :

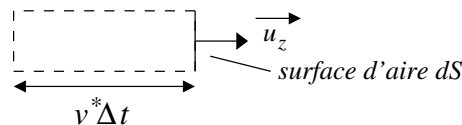
$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{part.}} \quad \text{soit} \quad \frac{\Delta \vec{p}_{\text{part.}}}{\Delta t} = \vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{part.}}$$

L'application de la troisième loi de Newton conduit à :

$$\vec{F}_{\text{part.} \rightarrow \text{paroi}} = -\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{part.}} = -\frac{\Delta \vec{p}_{\text{part.}}}{\Delta t} = \frac{2mv^* \vec{u}_z}{\Delta t}$$

**Effet collectif du gaz et pression cinétique** :

Considérons alors l'effet de l'ensemble des particules qui viennent frapper la paroi durant un intervalle de temps  $\Delta t$ .



Les particules concernées sont celles contenues dans le cylindre ci-dessus et dont la vitesse est orientée vers la paroi ; en appelant  $n^* = N/V$  la densité particulaire (nombre de particules par unité de volume), le nombre  $\delta N$  de particules à considérer est :

$$\delta N = \frac{1}{6} n^* \times dS v^* \Delta t$$

L'effet du gaz sur la paroi résulte de l'ensemble des chocs des particules concernées :

$$\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = \sum_i \vec{F}_{\text{part.},i \rightarrow \text{paroi}} = \delta N \times \vec{F}_{\text{part.} \rightarrow \text{paroi}} = \frac{1}{6} n^* dS v^* \Delta t \times \frac{2mv^* \vec{u}_z}{\Delta t}$$

$$\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = \frac{mn^* v^{*2} dS}{3} \vec{u}_z = PdS \vec{u}_z \quad \text{donc} \quad \boxed{P = \frac{mn^* v^{*2}}{3}}$$

La pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulaire  $n^*$  et à la vitesse quadratique moyenne.

## 2.3 Température cinétique

### Définition

On définit la température cinétique  $T$  d'un gaz en équilibre thermodynamique comme une mesure de l'énergie cinétique du mouvement d'agitation des particules microscopiques.

Pour un **gaz monoatomique**, l'énergie cinétique moyenne d'une particule est liée à la température selon :

$$\boxed{\langle E_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T}$$

avec  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  la **constante de Boltzmann** et  $T$  la température en kelvin.

### Vitesse quadratique moyenne d'un gaz

La définition de la température permet de calculer la vitesse quadratique moyenne :

$$\boxed{v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}}$$

On admettra que cette relation reste valable pour un gaz de particules polyatomiques.

À température ambiante, pour le dioxygène de l'air :

$$v_{O_2}^* = \sqrt{\frac{3 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 298}{2 \times 16 \times 1,67 \times 10^{-27}}} \Rightarrow \boxed{v_{O_2}^* = 4,8 \times 10^2 \text{ m.s}^{-1}}$$

### 3 Description macroscopique d'un système thermodynamique

#### 3.1 Système thermodynamique

On appelle système thermodynamique, tout système physique constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques.

Un système **fermé** n'échange pas de matière avec l'extérieur, dans le cas contraire on parle de système **ouvert**.

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

#### 3.2 Variables d'état

##### Définition

Les variables d'état sont des grandeurs macroscopiques permettant de déterminer l'état d'un système thermodynamique à l'équilibre.

Pour un corps pur sous une seule phase, on peut citer la température  $T$ , la pression  $P$ , le volume  $V$ , la masse volumique  $\rho$ , la masse  $m$ , la quantité de matière,...

##### Variables extensives et intensives

Une variable **extensive** dépend de la taille du système. Ainsi, pour une variable extensive  $X$ , si on réunit deux systèmes  $S_1$  et  $S_2$ , la variable  $X$  pour le système  $S_1 + S_2$  vaut :

$$X_{S_1+S_2} = X_{S_1} + X_{S_2}$$

Exemples : le volume, la masse, le nombre de particules,...

Une variable **intensive** est indépendante de la taille du système. Ainsi, pour une variable intensive  $Y$ , si on réunit deux systèmes identiques  $S_1$  et  $S_2$  caractérisés par  $Y_{S_1} = Y_{S_2}$ , la variable  $Y$  pour le système  $S_1 + S_2$  vaut :

$$Y_{S_1+S_2} = Y_{S_1} = Y_{S_2}$$

Exemples : la température, la pression, la masse volumique,...

#### 3.3 Équilibre thermodynamique

Pour un système à l'équilibre thermodynamique, les variables d'état sont les mêmes en tout point du système et sont constantes dans le temps. L'équilibre thermodynamique nécessite :

l'équilibre mécanique et l'équilibre thermique

#### 3.4 Équation d'état

L'expérience montre que les variables d'état décrivant un système ne sont, en général, pas toutes indépendantes.

On appelle, **équation d'état**, une relation vérifiée par les variables d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Pour un corps pur sous une seule phase, le volume  $V$ , la pression  $P$ , la température  $T$  et la quantité de matière  $n$  sont liées par une relation du type :

$$f(T, V, P, n) = 0$$

##### Équation d'état du gaz parfait

On rappelle qu'un gaz parfait caractérise un système de particules sans interaction entre elles. On verra qu'à température ambiante ce modèle représente correctement un gaz réel pour des pressions voisines de la pression atmosphérique.

En combinant les expressions de la pression cinétique et de la température cinétique :

$$P = \frac{n^* m v^{*2}}{3} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$$

On obtient :

$$P = n^* \frac{m v^{*2}}{3} = n^* k_B T = \frac{N}{V} k_B T = \frac{n \mathcal{N}_A}{V} k_B T = \frac{n(\mathcal{N}_A k_B) T}{V}$$

On en déduit l'équation d'état du gaz parfait reliant la pression (en pascal), la température (en kelvin), la quantité de matière (en mole) et volume (en  $\text{m}^3$ ) :

$$PV = nRT$$

avec  $R = \mathcal{N}_A k_B = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits.

On peut alors exprimer le **volume molaire** du gaz parfait, c'est à dire le volume occupé par une mole de gaz parfait :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

ainsi que le **volume massique** ( $M$  désignant la masse molaire) :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{P} \times \frac{1}{m} = \frac{n}{m} \times \frac{RT}{P} = \frac{V_m}{M} \Rightarrow v = \frac{RT}{MP}$$

Application numérique : considérons le cas d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression :

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times 273,15}{1,013 \times 10^5} = 0,0224 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1} \Rightarrow V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$$

## Équation d'état d'une phase condensée idéale

Dans le modèle du gaz parfait, le volume molaire double lorsque la température double et est réduit de moitié lorsque la pression double.

Contrairement au gaz parfait, le volume d'une phase condensée (solide ou liquide) est peu sensible aux effets de la pression et de la température.

Le modèle le plus simple est celui de la **phase condensée indilatable et incompressible** dont le volume molaire est une constante indépendante de la température et de la pression. L'équation d'état prend alors la forme simplifiée :

$$V(T, P, n) = V(n) = nV_{m,0}$$

avec  $V_{m,0}$ , le volume molaire supposé constant pour le corps considéré.

Application numérique : pour l'eau de masse volumique  $\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  et de masse molaire  $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ , on en déduit :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \times \frac{m}{n} = \frac{M}{\rho} = \frac{18 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^3} \Rightarrow V_m = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

## Le cas des gaz réels

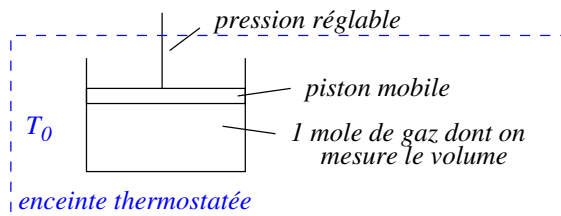
Pour les gaz réels, les interactions entre particules rendent l'étude théorique complexe et seuls des modèles approchés peuvent être proposés.

Il est alors intéressant de comparer l'étude expérimentale d'un gaz réel au modèle du gaz parfait.

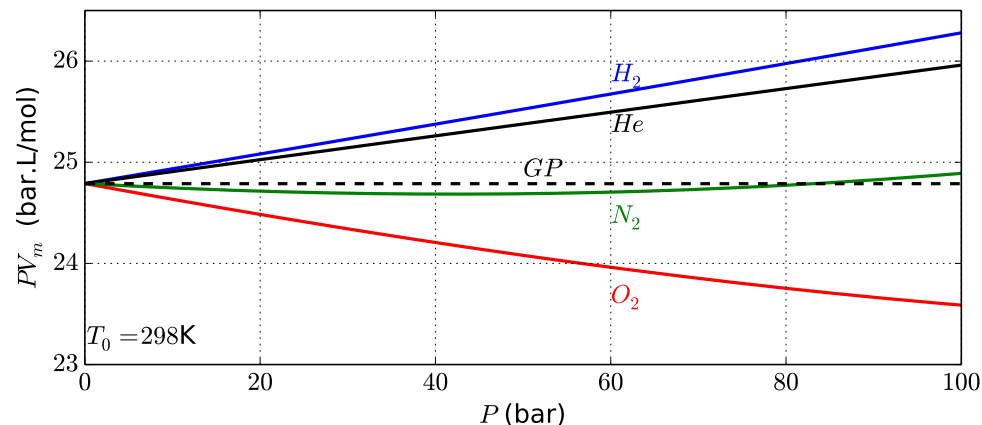
→ **Diagramme d'Amagat** :

Entre 1879 et 1882, Émile Amagat étudie le comportement de nombreux gaz à des pressions élevées allant jusqu'à 400 bars.

Un diagramme d'Amagat consiste à représenter le produit  $PV_m$  en fonction de la pression  $P$  à température  $T_0$  fixée, ce qui revient formellement à réaliser l'expérience suivante :



Sur le premier diagramme sont tracées, à 298 K, les courbes expérimentales pour  $H_2$ ,  $He$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , ainsi que pour la courbe théorique associée au gaz parfait.



Interprétation :

- pour un gaz parfait,  $pV_m = RT_0$  est indépendant de la pression ; L'isotherme ( $T_0$  fixée) est donc représentée par la droite horizontale en pointillés ;
- on constate que le comportement des gaz réels s'éloigne du comportement du gaz parfait et ceci d'autant plus que la pression augmente ;
- quantitativement, à une pression de 50 bars, l'écart à l'idéalité est de l'ordre de 3% pour le dihydrogène.
- à basse pression, le gaz réel tend vers le comportement du gaz parfait ; toutes choses égales par ailleurs, une basse pression est associée à une faible densité, les particules sont alors suffisamment éloignées pour que le modèle du gaz parfait sans interaction devienne pertinent.

Lorsque la pression tend vers 0, tous les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits. En fonction du niveau de précision souhaitée, le modèle des gaz parfaits est acceptable jusqu'à quelques dizaines de bars.

→ **Diagramme de Clapeyron** :

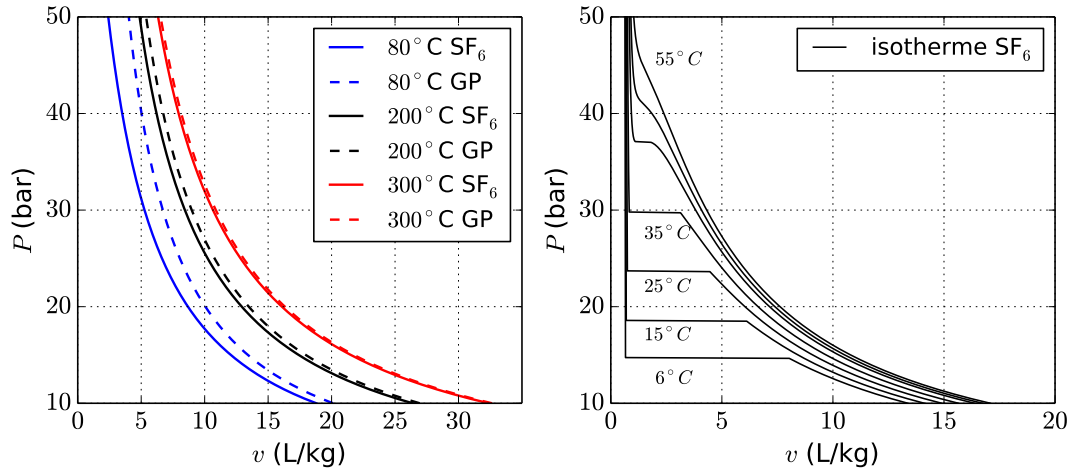
Le diagramme de Clapeyron consiste à représenter une série d'isothermes avec la pression  $P$  en ordonnée et le volume massique  $v$  en abscisse.

Le diagramme ci-après représente une série d'isothermes pour l'hexafluorure de soufre  $SF_6$  que l'on compare au modèle du gaz parfait.

Interprétation :

- pour un gaz parfait (GP), l'isotherme, en pointillés, se caractérise par  $Pv = \frac{RT_0}{M} = cste$ , la courbe est une branche d'hyperbole ;

- on constate que le gaz réel, traits pleins, s'écarte du modèle gaz parfait, et ceci d'autant plus que la pression augmente (l'interaction entre particules n'est alors plus négligeable) ;
- l'écart au modèle parfait est atténué avec l'augmentation de la température (l'énergie d'interaction devenant alors négligeable vis à vis de l'énergie cinétique)



- pour des températures plus basses (schéma de droite), le gaz peut se condenser avec l'augmentation de la pression ;
- à faible pression, on retrouve des portions d'hyperbole et le comportement d'un gaz parfait ; à haute pression, la courbe est quasi-verticale, le volume massique ne varie quasiment plus avec la pression, on retrouve le caractère quasi-incompressible d'une phase condensée.

### 3.5 Énergie interne

#### Définition

L'énergie interne  $U$  d'un système est la somme de l'énergie cinétique microscopique  $E_c^*$  et de l'énergie potentielle d'interaction entre les particules  $E_p^{int}$ .

#### Énergie interne du gaz parfait monoatomique

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, on néglige les interactions entre particule ( $E_p^{int} = 0$ ), l'énergie interne se limite à l'énergie cinétique microscopique des particules :

$$U = \sum_i E_{c,i} = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{m}{2} \sum_i v_i^2 = \frac{m}{2} N v^{*2} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

Pour un GPM, l'énergie interne molaire  $U_m(T) = \frac{3}{2} R T$  ne dépend que de la température.

#### Capacité thermique à volume constant

##### Définition générale

La capacité thermique à volume constant  $C_V$  d'un système indique l'énergie qu'il faut fournir à un corps pour augmenter sa température de 1 K en maintenant son volume constant. Mathématiquement :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ en J.K}^{-1}$$

On définit également les grandeurs intensives :

\*  $C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$  la capacité thermique molaire à volume constant ;

\*  $c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{C_{Vm}}{M}$  la capacité thermique massique à volume constant.

##### Capacité thermique à volume constant du GPM :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n R \quad \text{et} \quad C_{Vm} = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La capacité thermique à volume constant du GPM est une constante indépendante de la température.

#### Le gaz parfait polyatomique

Pour un gaz parfait quelconque, les interactions entre particules sont négligées, l'énergie interne s'identifie à l'énergie cinétique microscopique sous toutes ses formes.

**Première loi de Joule** : l'énergie interne molaire d'un gaz parfait est une unique fonction de la température :  $U_m = U_m(T)$ .

À la différence du GPM, les gaz parfaits polyatomiques possèdent des mouvements propres, en plus de l'énergie cinétique de translation, les molécules possèdent de l'énergie associée aux mouvements de vibration et de rotation.

Ainsi pour un gaz diatomique aux températures usuelles, on a :

$$C_V = \frac{5}{2} n R \quad ; \quad C_{Vm} = \frac{5}{2} R \quad ; \quad c_V = \frac{5}{2} \frac{R}{M}$$

En conséquence, pour un gaz parfait, la variation d'énergie interne et la variation de température sont liées selon :

$$dU_m = C_{V_m}(T)dT$$

De plus, sur un domaine de température pour lequel la capacité thermique à volume constant est une constante, on pourra écrire :

$$\Delta U_m = C_{V_m}\Delta T$$

### Les phases condensées indilatables et incompressibles

Dans le cas des phases condensées (liquide, solide), les interactions sont beaucoup plus importantes entre les particules et en aucun cas négligeables vis à vis de l'énergie cinétique d'agitation.

Cependant dans l'approximation d'une phase condensée indilatable et incompressible, on considère son volume constant.

#### Énergie interne d'une phase condensée

Le volume étant constant, on pourra considérer l'énergie interne molaire d'une phase condensée comme ne dépendant que de la température :  $U_m = U_m(T)$

#### Capacité thermique d'une phase condensée

Le volume n'intervenant pas, on peut se contenter de parler de capacité thermique  $C_V$ , de capacité thermique molaire  $C_{V_m}$  et capacité thermique massique  $c_V$ .

Exemple :  $c_V = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  pour l'eau.

La capacité thermique  $C_V(T)$  suffit alors à accéder aux variations de l'énergie interne :

$$dU = C_V(T)dT \quad \text{et} \quad \Delta U = C_V\Delta T \quad \text{si} \quad C_V = \text{cste}$$

Exemple : ainsi pour élever la température d'un litre d'eau de 20°C à 100°C, il faut fournir environ 330 kJ, c'est à dire l'énergie nécessaire pour soulever une masse de 1 tonne sur une hauteur supérieure à 30 m.

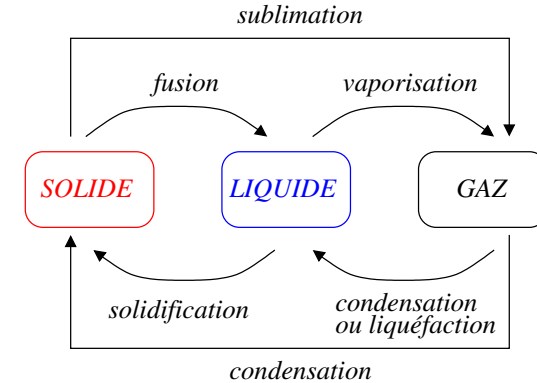
## 4 Équilibre d'un corps pur sous deux phases

### 4.1 Définitions

Un corps pur peut exister sous trois phases différentes : solide, liquide et gaz. Lorsqu'elles existent, ces trois phases se distinguent en particulier par des masses volumiques différentes et des indices optiques différents.

Plus précisément :

- un système comportant une seule phase est dit **monophasé** ;
- un système comportant deux phases est dit **diphasé** (exemple : un glaçon et de l'eau liquide) ;
- on parle indifféremment de **transition de phase** ou de **changement d'état** pour l'évolution conduisant tout ou partie d'un système à passer d'une phase à une autre ; chaque transition porte un nom précis :



### 4.2 Notion de variance

★ Un **corps pur sous une seule phase** est un système divariant : il faut se donner la température  $T$  **et** la pression  $P$  pour caractériser l'état d'équilibre du corps dont le volume est alors spécifié par l'équation d'état.

Ainsi à pression atmosphérique, il existe toute une gamme possible de températures auxquelles on peut trouver de l'eau à l'état liquide.

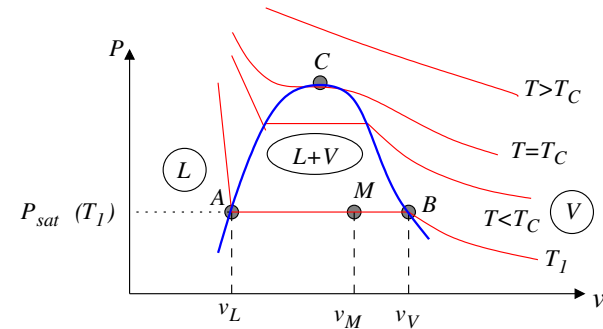
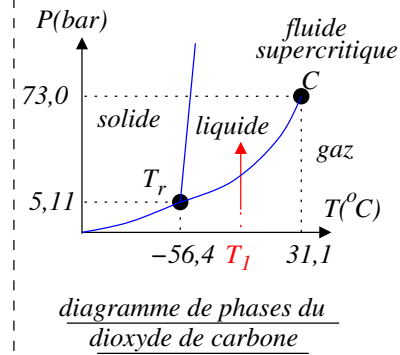
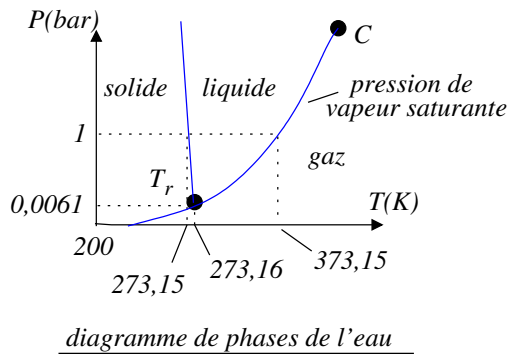
★ Un **corps pur sous deux phases** est un système monovariant : à l'équilibre thermodynamique, la pression et la température sont liées par une équation du type  $P = P(T)$  caractéristique du corps pur.

Dit autrement, on ne peut pas choisir indépendamment  $P$  et  $T$  pour un corps pur diphasé.

Ainsi à pression atmosphérique, la température d'un mélange {eau liquide, eau solide} est nécessairement 0°C.

### 4.3 Le diagramme pression-température (P,T)

Il s'agit de représenter les états d'équilibre du corps pur dans un diagramme donnant la pression en fonction de la température.



### Interprétation :

- les trois courbes en bleu correspondent à l'équilibre du corps pur diphasé et traduisent la relation  $P = P(T)$  ;
- ces courbes séparent les domaines correspondant à l'équilibre du corps pur monophasé ( $P$  et  $T$  indépendantes).
- le point  $T_r$ , intersection des trois courbes et appelé **point triple**, correspond à la coexistence simultanée des trois phases ; en ce point  $P$  et  $T$  sont imposées et caractéristiques du corps pur.
- Au **point critique**  $C$ , la courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine. Pour une compression isotherme telle que  $T < T_C$ , lorsqu'on traverse la courbe d'équilibre liquide-vapeur, les deux phases coexistent et on observe une transition liquide-vapeur. Pour une compression isotherme telle que  $T > T_C$ , on passe de la vapeur au liquide sans transition de phase, la distinction entre liquide et vapeur n'existe plus, on parle de **fluide supercritique** ; pour l'eau  $T_C = 647$  K et  $p_C = 218$  bar.

Pour un système diphasé, on a besoin d'une donnée supplémentaire (proportion des deux phases) pour caractériser l'état d'équilibre du corps pur. C'est l'objet du prochain paragraphe.

### 4.4 Diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ), équilibre liquide-vapeur

On trace l'allure du diagramme ( $P, v$ ), pression en ordonnée, volume massique en abscisse, dit « diagramme de Clapeyron » d'un corps pur pour l'équilibre liquide-vapeur en représentant une série d'isothermes, appelées isothermes d'Andrews.

### Construction du diagramme :

- Considérons une **compression isotherme** d'une masse unité de corps pur en partant d'une pression faible et d'une température  $T_1 < T_C$  :
  - le corps pur est monophasé sous forme de vapeur, l'augmentation de la pression à  $T = cste$  entraîne une diminution du volume massique (portion d'hyperbole dans le modèle du GP) ;
  - le point  $B$  correspond à l'apparition de la première goutte de liquide ; l'ensemble des points  $B$  pour les différentes isothermes constitue la **courbe de rosée** ;
  - de  $B$  à  $A$ , la pression est constante, égale à la pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T_1)$  ; on est en présence d'un mélange liquide-vapeur (aussi appelé « vapeur saturante ») ; la formation du liquide entraîne la diminution du volume massique du système ;
  - au point  $A$ , disparaît la dernière goutte de vapeur (ou apparaît la première goutte de vapeur) ; l'ensemble des points  $A$  pour les différentes isothermes constitue la **courbe d'ébullition** ;
  - au-delà du point  $A$ , le corps pur est monophasé sous forme liquide, l'isotherme est alors quasi-verticale dans le modèle du liquide incompressible ;
  - la réunion de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée constitue la **courbe de saturation**.
- Pour  $T > T_C$ , on n'observe plus de changement d'état.

### Composition du mélange liquide-vapeur :

Considérons le système à la température  $T_1$  :

- pour  $P < P_{sat}(T_1)$ , le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur, qualifiée de « vapeur sèche » ;
- pour  $P = P_{sat}(T_1)$ , le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur ;
- pour  $P > P_{sat}(T_1)$ , le système à l'équilibre ne contient que du liquide.



Déterminons l'état du système diphasé au point  $M$  du diagramme :

- très généralement pour le corps pur de masse  $m$  contenant une phase liquide de masse  $m_L$  et une phase vapeur de masse  $m_V$ , on définit les titres massiques selon :

$$w_L = \frac{m_L}{m} \quad \text{et} \quad w_V = \frac{m_V}{m} \quad \text{avec} \quad m = m_L + m_V \quad \text{ou} \quad 1 = w_L + w_V$$

- $v_V$  désigne le volume massique de la vapeur pure à la température  $T_1$ ,  $v_L$  le volume massique du liquide pur à cette même température ;
- au point  $M$ , le volume massique du système est  $v_M$  ; le système ayant une masse totale  $m$ , il occupe un volume  $V$  tel que :

$$V = mv_M = m_L v_L + m_V v_V \quad \Leftrightarrow \quad v_M = w_L v_L + w_V v_V$$

- avec  $w_V = 1 - w_L$ , on en déduit :

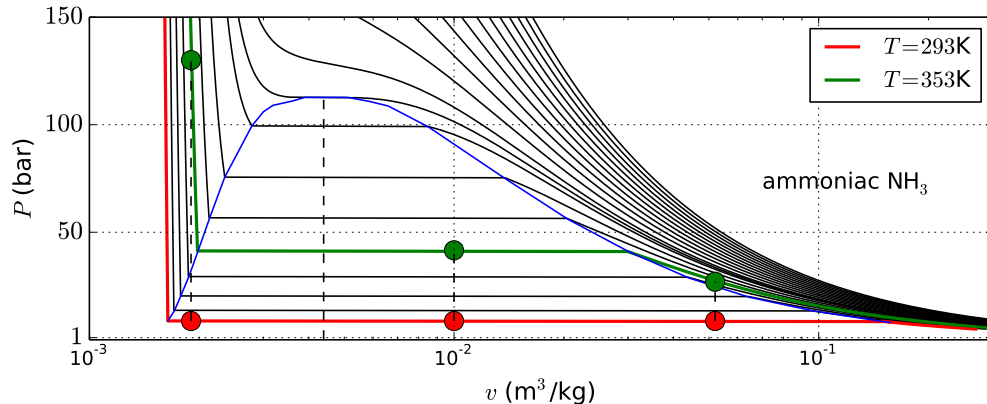
$$v_M = w_L v_L + (1 - w_L) v_V \quad \Leftrightarrow \quad v_M - v_V = (v_L - v_V) w_L$$

$$w_L = \frac{v_V - v_M}{v_V - v_L} = \frac{BM}{BA} \quad \text{et} \quad w_V = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L} = \frac{MA}{BA}$$

## 4.5 Applications

### Stockage des liquides

Pour les fluides pour lesquels la température du point critique est supérieure à leur température de stockage, par exemple l'ammoniac avec  $\theta_{c,NH_3} = 132^\circ\text{C}$ , il est intéressant de les stocker sous pression élevée et sous forme liquide en équilibre avec la vapeur pour minimiser l'encombrement.



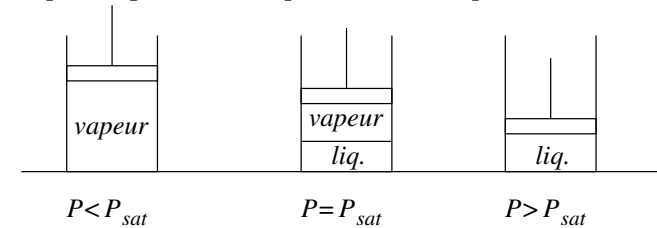
Il est important que le volumique massique du fluide stocké soit supé-

rieur au volume massique du point critique.

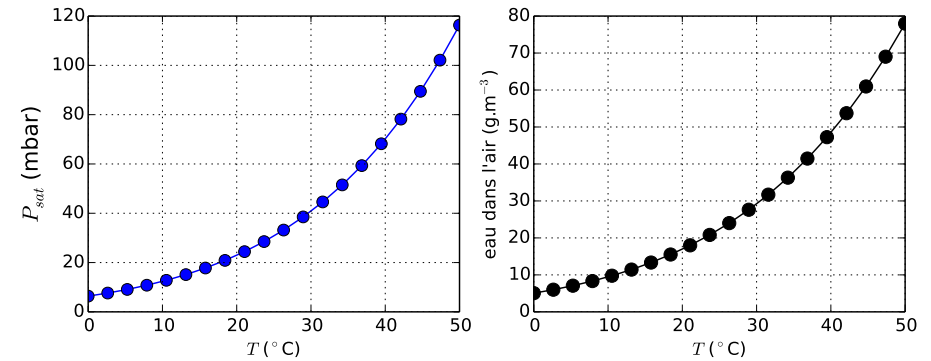
En effet, dans le cas contraire, les isothermes très pentues du domaine liquide risqueraient de provoquer une augmentation considérable de la pression lors d'un échauffement du système (Cf. augmentation de pression lors d'une évolution de température de 293 K à 353 K).

### Équilibre liquide-vapeur de l'eau en atmosphère inerte

Rappel : dans le cas d'un corps pur, la **pression de vapeur saturante**  $P_{sat}$  est la pression de la phase gazeuse lorsqu'elle est en équilibre avec la phase liquide.



Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau dans l'air, la pression de vapeur saturante ne doit pas être comparée à la pression totale mais à  $P_{eau}^{air}$ , la pression partielle de l'eau dans l'air.



- si  $P_{eau}^{air} > P_{sat}$ , on observe un phénomène de condensation de la vapeur d'eau présente dans l'air,
- si  $P_{eau}^{air} < P_{sat}$ , on observe un phénomène d'évaporation de l'eau liquide au contact de l'air.

## Capacités exigibles

→ Échelles microscopique, mésoscopique, macroscopique. Libre parcours moyen. Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Connaître quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens.

→ Description des caractères généraux de la distribution des vitesses moléculaires d'un gaz (homogénéité et isotropie). Vitesse quadratique moyenne. Pression cinétique.

Utiliser un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète de vitesse pour montrer que la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulaire et à la vitesse quadratique moyenne au carré.

→ Température cinétique. Exemple du gaz parfait monoatomique :  $E_c = 3/2k_B T$ . Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.

→ Système thermodynamique. Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.

→ État d'équilibre d'un système soumis aux seules forces de pression. Pression, température, volume, équation d'état. Grandeur extensive, grandeur intensive. Exemples du gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible. Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.

Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique.

Connaître quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.

Connaître et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.

→ Énergie interne d'un système. Capacité thermique à volume constant dans le cas du gaz parfait.

Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température.

Savoir que  $U_m = U_m(T)$  pour un gaz parfait.

→ Approximation des phases condensées peu compressibles et peu dilatables.

Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.

→ Du gaz réel au gaz parfait.

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.

→ Corps pur diphasé en équilibre. Diagramme de phases ( $P, T$ ). Cas de l'équilibre

liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ), titre en vapeur.

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 ( $P, v$ ).

Expliquer la problématique du stockage des fluides.

→ Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte.

Utiliser la notion de pression partielle pour adapter les connaissances sur l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur au cas de l'évaporation en présence d'une atmosphère inerte.

## Applications directes

### **AD 1. Volume d'une seringue**

On bouche l'extrémité d'une seringue et on agit ensuite sur le piston pour comprimer l'air à l'intérieur. Initialement la pression est égale à la pression atmosphérique  $P = 1,0$  bar. On considère l'air comme un gaz parfait.

Si on réduit le volume de 90% à température constante, quelle est la pression finale à l'intérieur de la seringue ?

### **AD 2. Équilibre mécanique**

On considère un récipient disposé verticalement contenant une mole d'un gaz parfait et fermé dans sa partie supérieure par un piston mobile de masse  $m = 100$  g et de section  $S = 50$  cm<sup>2</sup>. L'ensemble est placé dans une enceinte à la pression atmosphérique  $P_0 = 1013$  hPa et à la température  $T_0 = 293$  K. Le système est à l'équilibre thermodynamique.

1. Montrer que la pression du gaz dans le récipient est assimilable à la pression atmosphérique.
2. Déterminer le volume occupé par le gaz.

### **AD 3. Densité particulaire de l'eau**

Déterminer à pression et température ambiantes la densité particulaire de l'eau.

### **AD 4. Hémisphères de Magdebourg**

Les hémisphères de Magdebourg sont un dispositif expérimental d'Otto von Guericke, bourgmestre de Magdebourg, ayant servi à démontrer l'existence du vide et la notion de pression de l'air.



Le 6 mai 1654, deux attelages de chevaux n'ont pu séparer les hémisphères tant que le vide a été maintenu à l'intérieur. Les hémisphères avaient un diamètre de l'ordre de 60 cm.

Expliquer. Un raisonnement quantitatif est attendu.

### AD 5. Équilibre liquide-gaz

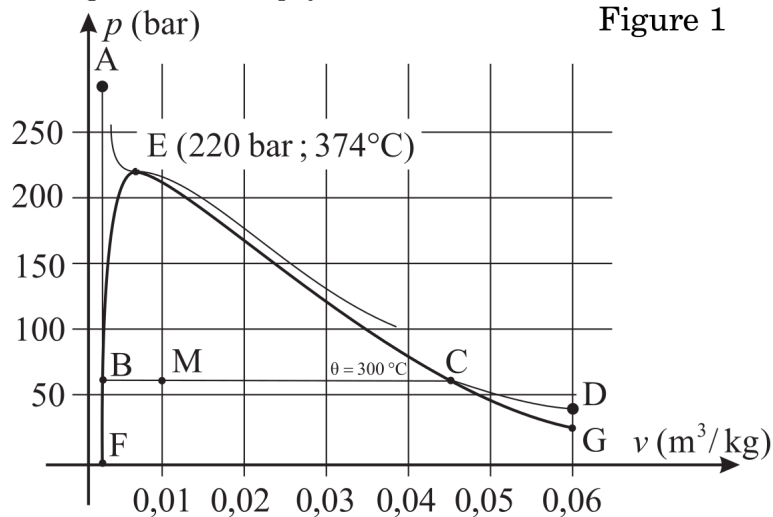
On introduit dans une enceinte de volume  $V$ , initialement vide, une masse  $m = 100$  g d'eau liquide. L'enceinte est maintenue à la température  $T = 423$  K, température à laquelle la pression saturante de l'eau est  $P_{sat} = 4,6$  bar. On fait l'hypothèse que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait. Le volume massique de l'eau liquide est  $v_L = 1,09 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> à la température de l'expérience. La masse molaire de l'eau est  $M_{eau} = 18,0$  g.mol<sup>-1</sup>.

Déterminer l'état d'équilibre atteint pour l'eau pour :

- $V = V_1 = 50$  L ;
- $V = V_2 = 1,0$  L.

### AD 6. Diagramme de Clapeyron de l'eau

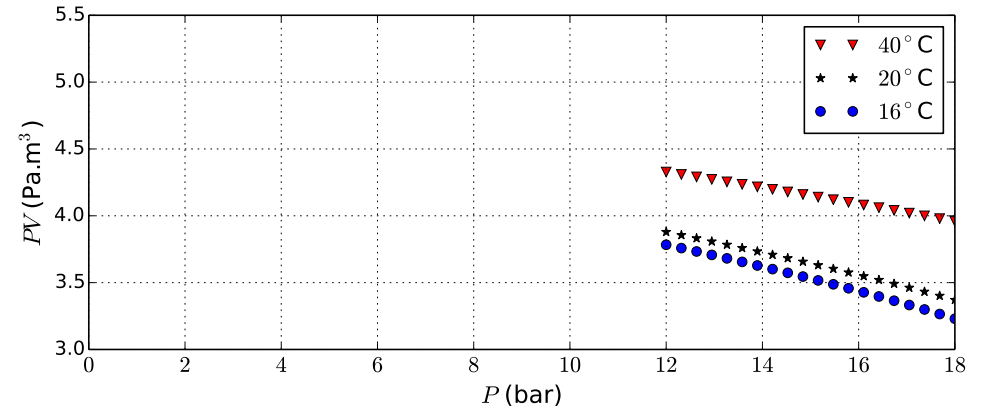
On donne le diagramme de Clapeyron de l'eau :



Pour un kilogramme d'eau dans un état dont le point figuratif est le point  $M$ , déterminer la masse et le volume de chacune des deux phases.

### AD 7. Gaz réel à basse pression

La figure suivante représente des isothermes pour l'hexafluorure de soufre  $SF_6$  dans le diagramme d'Amagat.



Dans le domaine de température et de pression considéré, on propose l'équation d'état suivante pour le gaz :

$$PV = a + bP$$

avec  $a$  et  $b$  des coefficients *a priori* fonction de la température et du nombre de moles.

1. Dans le modèle du gaz parfait, exprimer  $a$  et  $b$  en fonction de  $n$ , la quantité de matière,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T_0$  la température de l'isotherme.
2. Déterminer la valeur de  $a$  pour les trois isothermes. En déduire la quantité de matière du système considéré.
3. Calculer  $b$  pour les trois isothermes.

### AD 8. Vapeur d'eau présente dans l'air

La dernière figure du paragraphe 4.5 donne la pression de vapeur saturante de l'eau et la masse d'eau présente sous forme de vapeur dans l'air saturé en fonction de la température.

Expliquer comment on obtient les valeurs de la courbe de droite connaissant la pression de vapeur saturante en fonction de la température.