

1 Introduction

1.1 Définir et caractériser un système thermodynamique

Définir et caractériser un système est essentiel en physique et le sera encore plus dans ce chapitre. Nous avons vu dans le chapitre 13 comment caractériser un système physico-chimique : il fallait préciser son état (solide, liquide, gaz) et choisir des grandeurs physiques en conséquence (masse volumique, concentration, pression partielles, température, etc.) pour le caractériser. Commençons par un exercice pour nous rappeler le vocabulaire adéquat avant de venir l'enrichir par les définitions qui suivent.

Exercice 22.1 - Rappels du chapitre 13

1. Rappeler la définition d'un paramètre extensif et intensif. Donner des exemples.
2. Rappeler la définition d'un système homogène et d'un système hétérogène.
3. Rappeler la définition d'un système ouvert, fermé et isolé.

Correction :

1. un paramètre est extensif si sa valeur pour un système entier est la somme de ses valeurs pour chacune de ses parties. Par exemple : la masse, le nombre de mole, le volume. En bref, un paramètre extensif est additif. Dans le cas d'un système homogène, un paramètre est intensif si sa valeur est la même pour le système ou pour chacune de ses parties. Par exemple : la température, la pression, la masse volumique.
2. homogène : valeur des paramètres intensifs identiques en tout points, contrairement à hétérogène.
3. système ouvert : échange de matière et d'énergie possible. Système fermé : sont possibles uniquement les échanges d'énergie. Isolé : aucun échange de matière ni d'énergie (on peut d'ailleurs y attacher un référentiel Galiléen).

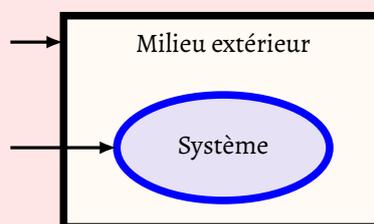
Définition 1

Milieu extérieur : tout ce qui n'est pas le système.

Univers : réunion du système et du milieu extérieur.

Univers =
Milieu ext. + Système

Frontière (réelle ou fictive) entre le système et le milieu extérieur



Remarque : ce qui est appelé Univers étant la réunion du système étudié et de tout ce qui n'est pas le système étudié, il est par conséquent isolé : pas d'échanges d'énergie ou de quantité de matière avec l'extérieur puisqu'il n'y a pas d'extérieur. Par extension, **l'appellation Univers peut-être attribuée à tout système qui est isolé.**

1.2 Dans quels contextes utiliser la thermodynamique ?

Historiquement la thermodynamique, qui vient du grec *thermon* (chaleur) et *dynamis* (puissance), a été introduite pour répondre aux besoins industriels de l'époque « d'analyser la puissance motrice du feu ». Sadi Carnot, dans son ouvrage de 1824, pose les fondements de la thermodynamique.

La thermodynamique est l'étude des systèmes **composés d'un grand nombre** d'entités (atomes, ions, molécules, voir même les étoiles d'une galaxie!) le tout **à l'équilibre**.

L'équilibre est atteint lorsque le système n'évolue plus¹ : nous n'étudierons pas le régime transitoire des systèmes mais les régimes stationnaires. C'est une **hypothèse qui est toujours sous-entendue** dans cette discipline² lors de l'évaluation des grandeurs physiques caractéristiques du système.

Il est impensable, même avec les super-calculateurs actuels, de caractériser de manière individuelle les déplacements d'une mole d'éléments chimiques : il faudrait connaître l'évolution de la position et de la vitesse de $6,02 \cdot 10^{23}$ entités. Les machines les plus puissantes

1. Lors de l'étude du fonctionnement des cycles moteurs (Diesel ou Stirling), nous supposons l'équilibre thermodynamique est atteint : c'est une idéalisation de la réalité au même titre que l'étude d'une résistance ou d'un ressort dans les chapitres précédents. C'est un modèle riche qui décrit de manière satisfaisante les principaux aspects d'une réalité physique.

2. La thermodynamique hors équilibre est une discipline qui ne sera pas abordée en classe préparatoire.

actuellement sont capable d'effectuer $2 \cdot 10^{17}$ opérations par secondes, il faudrait donc une trentaine de jours de calcul rien que pour entrer les conditions initiales, ne parlons pas de résolution d'équations différentielles. La thermodynamique permet non pas d'étudier chaque entité individuellement mais d'étudier l'ensemble via des grandeurs physiques qui suffisent à caractériser le système appelées **paramètres d'état**.



Exemple

Prenons cette analogie comme exemple : considérons comme système l'ensemble des notes reçues par un groupe d'étudiant-e-s à un devoir. Prenons comme paramètres caractérisant le système la moyenne et l'écart type de l'ensemble des notes. Ces deux grandeurs permettent d'avoir des informations sur le système : la moyenne est un indicateur de la réussite des étudiants, et l'écart type indique les écarts de niveaux. Cependant il est impossible à partir de ces seuls paramètres d'en déduire l'ensemble des notes obtenues : la prédiction se réduit à un pourcentage de chance d'avoir telle ou telle note.

Ces paramètres d'état peuvent être extensifs comme la masse ou le volume, ou intensifs comme la température, la pression, etc. Pour obtenir des paramètres d'état intensifs, il faut que le système soit homogène. Par exemple, la température dans une maison est différente si l'on se trouve proche d'un radiateur ou dans une cave. Définir une température de l'ensemble radiateur + cave n'a pas de sens. Définir une température "locale" si : on peut diviser le système en deux et utiliser deux températures, celle du radiateur et celle de la cave, pour le décrire.

> *Peut-on toujours diviser un système thermodynamique en sous systèmes thermodynamiques?*

La réponse est négative, car pour appliquer les lois de la thermodynamique, il faut vérifier que le nombre d'entités dans un sous système soit toujours très élevé.

> *Quelle est la taille minimale d'un sous système?*

On définit pour cela plusieurs échelles :

- ★ **Macroscopique** : distances qui nous sont naturellement perceptibles (supérieur au mm)
- ★ **Microscopique** : dimensions de la taille des atomes ($\sim 10^{-10}$ m)
- ★ **Mésoscopique** : dimensions intermédiaires, grand par rapport à l'échelle microscopique mais petite par rapport à l'échelle macroscopique ($\sim \mu\text{m}$)

L'échelle mésoscopique contient généralement ³ suffisamment d'entités pour y appliquer les lois de la thermodynamique.

Exercice 22.2 - Nombre d'éléments dans un volume mésoscopique

1. Déterminer l'ordre de grandeur du nombre de molécules de diazote dans un volume de $1 \mu\text{m}^3$ d'air ambiant (densité de 0,0012 à température et pression ambiante).
2. Déterminer l'ordre de grandeur du nombre de molécules d'eau dans un volume de $1 \mu\text{m}^3$ d'eau liquide.
3. Déterminer l'ordre de grandeur du nombre d'atome dans un volume de $1 \mu\text{m}^3$ d'or pur ^{79}Au (densité d'environ 20).

Remarque : nous pouvons en conclure qu'il y a bien suffisamment d'entités dans un volume mésoscopique pour pouvoir appliquer les lois de la thermodynamique.

Correction :

1. $\frac{0,0012 \times (1 \times 10^{-6})^3 \times 6 \times 10^{23} \times 0,8}{0,029} \simeq 2 \times 10^4$ molécules de diazote. Il y a donc suffisamment d'entités pour appliquer les lois de la thermodynamique (et comparer aux résultats obtenus par simulation, envisageable pour ce nombre de particules).
2. $\frac{1 \times (1 \times 10^{-6})^3 \times 6 \times 10^{23}}{0,018} \simeq 3 \times 10^7$ molécules d'eau (bien plus de molécules d'eau que de diazote pour un même volume : la distinction phase gazeuse / phase condensée commence à apparaître).
3. $\frac{20 \times (1 \times 10^{-6})^3 \times 6 \times 10^{23}}{2 \times 0,197} \simeq 6 \times 10^7$ atomes d'or (20 fois plus dense mais pas 20 fois plus d'entités!).

1.3 Conséquence du théorème de l'énergie cinétique pour des systèmes isolés

Les principes de la thermodynamique font intervenir des grandeurs qui proviennent des lois de la Mécanique. Bien que le système étudié contienne un grand nombre d'entité, il est toujours possible d'appliquer les théorèmes mécaniques pour décrire l'évolution du système : le théorème de l'énergie cinétique sur un système fermé en fait partie.

Soit un système **isolé** appelé Univers. Si nous appliquons le théorème de l'énergie cinétique à ce système, il vient qu'entre deux instants quelconques, la variation d'énergie cinétique des éléments qui composent l'Univers est égale au travail des forces intérieures au système

3. Il est possible de faire sur Terre des "ultravides", dans lesquelles la distance moyenne entre deux collisions est de l'ordre du mètre (pression de 10^{-9} Pa). L'échelle mésoscopique telle qu'on l'entend est alors inadaptée à une étude thermodynamique.

entre ces deux instants :

$$\Delta E_c = W_{\text{int}}.$$

On aura noté l'absence du travail des forces extérieures puisque par définition le système est isolé. Cette relation ne fait intervenir que le travail des forces intérieures, donc la somme des forces s'exerçant sur chaque entité de la part des autres entités présentes dans le système. Ces forces sont par nature des forces centrales qui dépendent uniquement de la distance entre ces entités : on peut penser aux forces électrostatiques pour des particules chargées, aux forces de Van der Waals entre espèces chimiques, aux liaisons covalentes, etc.... Forces centrales veut dire forces dérivant d'une énergie potentielle : le travail des forces intérieures peut donc être mis sous la forme d'une variation d'énergie potentielle $-\Delta E_p$ qui ne dépend pas du chemin suivi⁴. L'équation se réécrit :

$$\Delta E_m = 0.$$

L'énergie mécanique d'un système isolé, égale à la somme⁵ des énergies cinétiques et potentielles des éléments qui le constitue, est conservée. La conservation de l'énergie, qui n'est pas le premier principe thermodynamique, permettra plus loin de définir la notion de quantité de chaleur.

1.4 Une nouvelle grandeur physique : l'énergie interne

Nous allons définir une nouvelle grandeur physique qui va nous permettre de caractériser un système physique, à savoir l'énergie interne. L'énergie interne est une sorte de " tiroir " dans lequel on range toutes les énergies présentes au niveau microscopique n'intervenant pas aux échelles macroscopiques. Cette grandeur est construite à partir des termes présents dans la conservation de l'énergie des systèmes isolés.

Définition 2

L'énergie interne notée U est l'énergie contenue dans les degrés de liberté microscopiques d'un système thermodynamique. C'est la somme de l'énergie potentielle due aux forces intérieures $E_{p,\text{int}}$ et de l'énergie cinétique E_c^* du système calculée **par rapport à son centre de masse**, soit :

$$U = E_c^* + E_{p,\text{int}}$$

Attention : ne pas confondre l'énergie cinétique totale du système avec E_c^* . L'énergie cinétique E_c d'un système fermé dans un référentiel donné peut se décomposer en l'énergie cinétique du centre de masse $E_c(G)$ et de l'énergie cinétique E_c^* du système calculée par rapport à son centre de masse :

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \|\vec{v}_{M_i}\|^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_{M_i} \cdot \vec{v}_{M_i} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \frac{d\vec{OM}_i}{dt} \cdot \frac{d\vec{OM}_i}{dt} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \left(\frac{d\vec{OG}}{dt} \cdot \frac{d\vec{OG}}{dt} + 2 \frac{d\vec{GM}_i}{dt} \cdot \frac{d\vec{OG}}{dt} + \frac{d\vec{GM}_i}{dt} \cdot \frac{d\vec{GM}_i}{dt} \right) \\ &= E_c(G) + E_c^* + \underbrace{\frac{d\sum_i m_i \vec{GM}_i}{dt}}_{=\vec{0}} \cdot \frac{d\vec{OG}}{dt} \end{aligned}$$

où $E_c(G) = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} \|\vec{v}_G\|^2$.

Remarques :

- ★ Le terme d'énergie potentielle dû aux forces intérieures est directement lié à ce qui a été vu précédemment sur la conservation de l'énergie mécanique des systèmes isolés. Cependant, le système thermodynamique considéré ici n'est pas forcément isolé, ni même fermé ! L'énergie interne est une notion qui s'applique aussi aux systèmes ouverts (vu en deuxième année).
- ★ Il est difficile, voir impossible, de déterminer l'énergie potentielle due aux forces intérieures d'un système thermodynamique. Pour cela deux options s'offrent à nous :
 1. Étudier le cas limite où ce terme est nul ($E_{p,\text{int}} = 0$) et voir s'il existe des systèmes physiques réels respectant ce critère : c'est le **modèle du gaz parfait**.

⁴ C'est d'ailleurs ce que nous indique cette égalité : le travail des forces intérieures, qui pourrait dépendre *a priori* du chemin suivi par les éléments du système, est égal à la variation d'énergie cinétique qui n'en dépend pas. En conclusion, les forces intérieures qui travaillent sont forcément conservatives.

⁵ Il faut ajouter à l'énergie cinétique et potentielle une énergie de masse si des réactions nucléaires se produisent.

2. Ne pas chercher à calculer l'énergie interne de ce système thermodynamique mais seulement sa variation à partir du principe de conservation de l'énergie d'un Univers l'incluant. Dans ce cas il faudra tenir compte de la nature du système - ouvert, fermé ou isolé - et définir de nouvelles grandeurs quantifiant son échange avec le milieu extérieur : le **transfert thermique**, le **travail volumique des forces de pression**, etc..

En PT SI et en PT nous étudierons uniquement des systèmes thermodynamiques dit à «couplage faible». Ce sont des systèmes où l'énergie potentielle microscopique provient de forces qui agissent à courtes distances ⁶ (aux échelles microscopiques). La propriété suivante découle de cette hypothèse (que l'on fera de manière implicite) :

Propriété 1

Pour les systèmes thermodynamiques (à l'équilibre) dit à couplage faible, l'énergie interne est une grandeur extensive, donc additive.

Exemple



En découpant un système thermodynamique noté \mathbb{S} en sous systèmes thermodynamiques notés \mathbb{S}_1 et \mathbb{S}_2 , vérifiant $\mathbb{S}_1 \cup \mathbb{S}_2 = \mathbb{S}$, il vient d'après cette propriété que l'énergie interne du système \mathbb{S} est égale à la somme des énergies internes des sous-systèmes.

Une des applications immédiates est de considérer un système thermodynamique noté \mathbb{S}_1 et son milieu extérieur noté \mathbb{S}_2 : la réunion des deux forme le système Univers noté \mathbb{S} . Dans ce cas on a :

$$U_{\mathbb{S}} = U_{\mathbb{S}_1} + U_{\mathbb{S}_2}.$$

Une des propriétés du système Univers est le fait d'être isolé. En appliquant le théorème de l'énergie cinétique sur \mathbb{S} on obtient pour toute variation du système $\Delta U_{\mathbb{S}} = 0$ soit :

$$\Delta U_{\mathbb{S}_1} = -\Delta U_{\mathbb{S}_2}.$$

La variation d'énergie interne d'un système est l'opposée de celle de son milieu extérieur. On retrouve ce qui a été dit dans les remarques plus haut : il est possible dans certains cas de déterminer la variation d'énergie interne à partir des lois de conservation d'énergie.

Autre propriété qui découle directement de la construction de l'énergie interne :

Propriété 2

La variation d'énergie interne ne dépend pas du chemin suivi.

2 Gaz parfaits

Pour comprendre la richesse d'une discipline comme la thermodynamique, rien de tel que de commencer avec un système simple à traiter. On se propose d'étudier un système fermé contenant un gaz pouvant être décrit par le modèle du gaz parfait.

Définition 3 - Modèle du gaz parfait

Cas idéalisé dans lequel le gaz est à l'équilibre thermodynamique et dans lequel ses constituants sont réduits à des points matériels n'entrant jamais en collision.

Remarques :

1. Le gaz étant à l'équilibre thermodynamique, il n'y a pas d'évolution et on peut y définir des grandeurs thermodynamiques intensives comme la température, qui nécessitent que le système (ou sous système) soit homogène.
2. Si les forces inertielles et les forces agissant à distance (gravité, force électromagnétiques) sont négligées, la répartition des points matériels se fait de manière **homogène et isotrope**.
3. Le modèle du gaz parfait mène à une liste de propriétés physiques simples. Cependant l'hypothèse pour appliquer ce modèle étant idéalisée (jamais de collision), à part pour le plaisir seul du calcul, il n'est d'aucune utilité. Pour qu'il le devienne, il faut savoir à quel système réel il convient de l'appliquer et s'il en existe un. La réponse est oui, c'est une propriété physique que l'on va accepter, mais dont on pourra se convaincre expérimentalement un peu plus loin.

⁶ C'est le cas des forces de Van der Waals, des liaisons covalentes et même des forces électrostatiques présentes dans un milieu de charge macroscopique nulle (notamment dû aux phénomènes d'écrantage des charges au niveau microscopique). La force de gravitation ne fait pas partie des forces agissant à courtes distances.

Propriété 3

Le modèle du gaz parfait est applicable à un gaz réel lorsque l'énergie potentielle d'interaction entre ses constituants est très faible devant leur énergie cinétique ^a.

a. Cette propriété peut cesser d'être valide à (très) faible température où des phénomènes quantiques interviennent, ce qui ne sera pas vu en cours.

La condition de la propriété est validée pour tout gaz à basse pression (excepté s'il est proche de sa condition de liquéfaction) : on pourra généralement appliquer les lois du modèle du gaz parfait dans les exercices, même à haute pression, ne serait-ce que pour avoir une approximation.

2.1 Pression et température cinétique

Le modèle du gaz parfait introduit des grandeurs physiques comme la pression et la température. Ces grandeurs ont l'attribut de grandeurs «cinétiques» puisqu'elles découlent principalement de l'énergie cinétique microscopique du gaz, l'énergie potentielle d'interaction entre constituants étant nul car sans collisions, pas d'interactions.

Définir le système

Considérons un système isolé au repos dans un référentiel galiléen vérifiant le modèle du gaz parfait. Les constituants du système peuvent être vus comme N points matériels $\{M_1, M_2, \dots, M_N\}$ de masse m identique mais de vitesse $\{v_1, v_2, \dots, v_N\}$ différente : on peut montrer ⁷ qu'il existe une loi de distribution des vitesses uniquement déterminée par un paramètre, la **température cinétique**. Cela veut dire que la probabilité pour qu'un constituant du gaz ait une vitesse donnée ne dépend que de la température cinétique de l'ensemble. Pour mieux visualiser, on peut tracer la probabilité qu'un point matériel de masse m fixé a de se retrouver avec une vitesse v donnée pour une température donnée (cf figure 22.1). On constate que la courbe admet un maximum et une largeur qui dépend de la température pour une espèce chimique donnée. Plus l'espèce chimique est légère et plus les températures sont élevées, plus les hautes vitesses sont accessibles (ce qui explique la raréfaction de l'hélium sur Terre, les vitesses suffisantes pour quitter l'atmosphère lui étant accessibles).

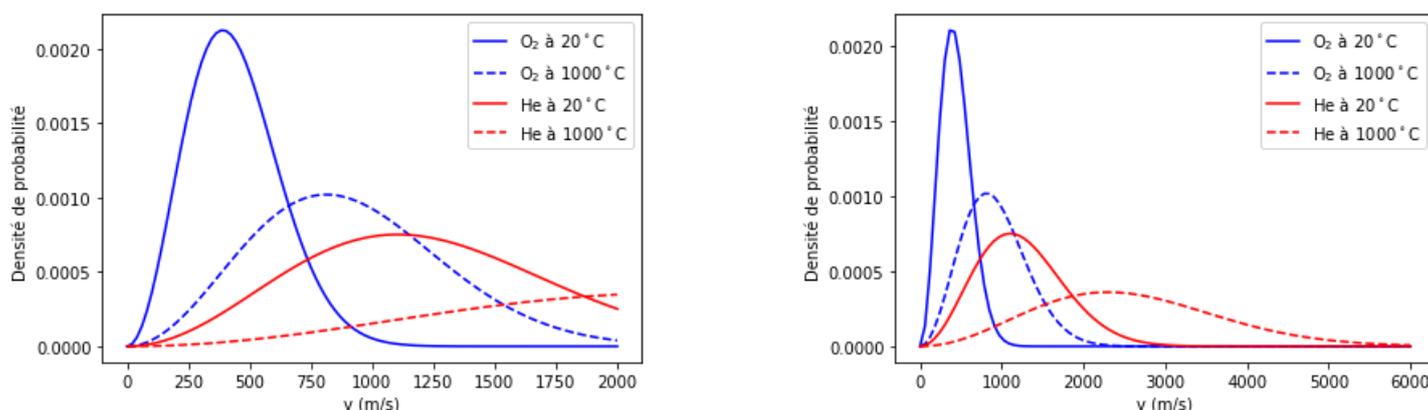


FIG. 22.1 – Distribution des vitesses pour un gaz parfait de dioxygène ou d'hélium calculé à 20 et 1000 degrés celsius.

Définir la vitesse quadratique moyenne

On peut définir la valeur efficace des vitesses qu'on note v^* qui est appelée vitesse quadratique moyenne et qui vérifie ⁸ :

$$v^* = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} \quad (2.1)$$

Sur la courbe de la figure 22.1, cette vitesse est reliée à la largeur de la distribution de vitesse. **Ce n'est pas** la vitesse moyenne de la distribution, ni la vitesse la plus probable, mais ces quantités sont reliées entre elles par un facteur multiplicatif. Lorsqu'on chauffe un gaz, la vitesse quadratique augmente et la courbe s'étale tout en gardant la même forme. Le maximum de la distribution se déplace donc vers la droite et les vitesses élevées sont plus facilement accessibles.

Définir la température cinétique

La température est fixée par deux paramètres :

- Une échelle, le Kelvin. Pour passer du Kelvin au degré Celsius il faut faire l'opération $T_K = 273,15 + T_{\circ C}$.

7. C'est un autre pan de la physique appelé physique statistique qui permet de démontrer ce résultat (voir le travail réalisé par L. Boltzmann).

8. Pour rappel le contexte d'obtention de cette loi est particulier : le système est macroscopiquement au repos dans un référentiel galiléen. Si le système est en mouvement d'ensemble, il faudra enlever la vitesse moyenne de l'ensemble, ce qui donne : $v^* = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 - v_G^2}$, où v_G est la vitesse du centre de masse.

— Une valeur de 273,16 K au point triple de l'eau ($\neq 273,15$ K qui est le point d'équilibre liquide/glace de l'eau à **pression ambiante**).

On définit la température cinétique d'un gaz parfait par son « énergie d'agitation ». Celle-ci vaut $\frac{3}{2}Nk_B T_c$ pour toute température cinétique exprimée en Kelvin, avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann. Dans un gaz parfait, l'énergie cinétique microscopique du gaz est la seule à être considérée responsable de cette énergie d'agitation soit :

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T_c. \quad (2.2)$$



Exemple

On peut calculer cette vitesse pour un gaz de dioxygène à température ambiante (20°C) :

$$v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times (273,15 + 20)}{32 \times 1,66 \cdot 10^{-27}}} = 478 \text{ m/s}.$$

En combinant les relations (2.1) et (2.2), on obtient que la vitesse quadratique évolue selon la racine de la température :

$$v^* = \sqrt{\frac{3k_B T_c}{m}} \quad (2.3)$$

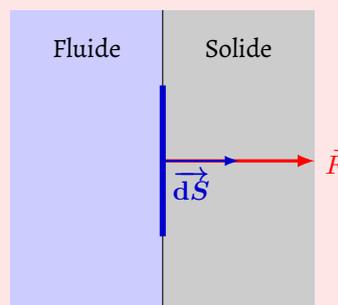
La pression cinétique

Définition 4 - Pression

On définit la pression qu'exerce un fluide (liquide ou gaz) sur un élément de surface dS d'un solide comme le produit scalaire entre l'élément de surface orienté du fluide vers le solide noté \vec{dS} et la force \vec{F} qu'il exerce sur cette surface :

$$\vec{F} = p \vec{dS}.$$

Elle est appelée pression cinétique si il n'y a pas d'énergie d'interaction entre les entités composant le fluide.



Propriété 4 - Équation d'état des gaz parfaits

La pression cinétique p d'un gaz parfait contenu dans un volume V de manière homogène vérifie l'équation d'état des gaz parfait :

$$pV = Nk_B T_c,$$

avec T_c la température cinétique et N le nombre d'entités identiques contenu dans ce gaz.

Remarques :

1. On peut transformer cette formule en :

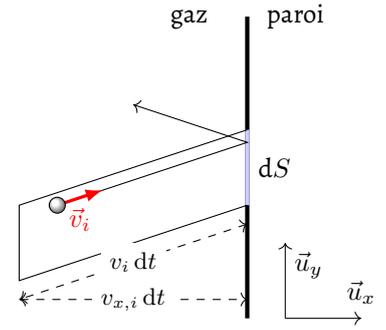
$$pV = nRT,$$

où $n = N/N_A$ (quantité de matière en mol) et $R = N_A k_B = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

2. C'est une équation d'état : l'équation relie des grandeurs qui caractérisent l'état du système à l'équilibre thermodynamique, dont le volume, la pression, la température et la quantité de matière. Avec cette formule on voit que si trois de ces grandeurs sont fixées, la dernière ne peut pas être fixée de manière indépendante.
3. Cette pression pour le gaz parfait est appelée pression cinétique, qui n'est due qu'à l'énergie d'agitation. La pression d'un liquide ou d'un gaz réel sur une paroi admet un terme supplémentaire négatif qui tient compte de l'énergie d'interaction (qui est nul dans le modèle du gaz parfait).

Exposons les éléments clefs qui mènent à ce résultat. Ces points clefs sont mis en gras dans le texte.

Supposons que les **parois de ce système soient élastiques** : à chaque collision entre un point matériel et la paroi, le point matériel ne perd pas d'énergie. Supposons que la collision s'effectue comme pour la réflexion en optique (angle d'incidence = angle de réflexion) : une collision de ce type ne peut modifier que le sens de parcours du point matériel selon la direction perpendiculaire à la surface locale de la paroi (cf illustration ci contre). Sur une paroi plane normale au vecteur cartésien \vec{u}_x , chaque point matériel arrive avec une vitesse $\vec{v}_i = (v_{x,i}, v_{y,i}, v_{z,i})$ différente et en ressort avec une vitesse $\vec{v}'_i = (-v_{x,i}, v_{y,i}, v_{z,i})$.



Un point matériel qui rebondit sur la paroi, lui **communique une certaine quantité de mouvement**⁹. Or on a supposé que seule la trajectoire suivant le vecteur normal à la paroi était modifié (selon \vec{u}_x sur le schéma). La quantité de mouvement cédée par le point matériel à la paroi vaut alors :

$$\Delta p_i = 2m\vec{v}_i \cdot \vec{u}_x = 2mv_{x,i}$$

S'il y a des particules ayant exactement la même vitesse alors elles céderont la même quantité de mouvement à la surface et il faudra additionner ces quantités de mouvement pour avoir la quantité de mouvement totale cédée à la paroi.

Choisissons un élément de surface orienté de la paroi¹⁰ : $d\vec{S} = dS\vec{u}_x$. Pour remonter à l'expression de la pression, il faut trouver la force que crée cette quantité de mouvement sur la surface $d\vec{S}$. Pour cela, on étudie la quantité de mouvement qui est cédée à la paroi pendant un temps élémentaire dt et ainsi avoir la force selon \vec{u}_x soit $F_x = \frac{\Delta p_{\text{tot}}}{dt}$.

L'impulsion cédée à la paroi dS pendant un temps dt par des points matériels de vitesse $v_{x,i}$ suivant \vec{u}_x **ne peut provenir que des points matériels qui atteignent la paroi** pendant dt . Ceux qui atteignent la paroi sont contenus dans un cylindre de volume élémentaire

$$\underbrace{dS}_{\text{Base}} \times \underbrace{v_{x,i} dt}_{\text{Hauteur}}$$

Combien y a-t-il de points matériels ayant cette vitesse $v_{x,i}$ suivant \vec{u}_x dans le gaz? Premièrement nous avons vu que les N points matériels constituant le gaz parfait ont une répartition en vitesse selon une distribution de probabilité (figure 22.1). Deuxièmement, le gaz étant homogène et **isotrope**, aucune composante de l'espace n'est privilégiée. La probabilité $P(v_{x,i})$ d'avoir $v_{x,i}$ suivant \vec{u}_x est la même que la probabilité d'avoir $v_{x,i}$ suivant $-\vec{u}_x, \vec{u}_y, -\vec{u}_y, \vec{u}_z$ ou $-\vec{u}_z$. Sachant que la somme des probabilités vaut 1, 1/6 des points matériels ayant pour norme la vitesse $|v_{x,i}|$ selon une de leurs composantes, l'ont suivant \vec{u}_x . Il faut ensuite intégrer sur l'ensemble des vitesses possibles¹¹ pour obtenir la quantité de mouvement totale, ce qui donne la formule :

$$dp_{\text{tot}} = \underbrace{\frac{1}{6} \frac{N}{V} v^* dS dt}_{\text{Nombre}} \times \underbrace{2mv^*}_{\text{Quantité de mouvement}} \quad (2.4)$$

Le facteur 1/6 représente l'isotropie des vitesses. Le terme $\frac{N}{V}$, **un paramètre intensif valable car le gaz est homogène**, représente le nombre d'atomes pour le volume V du récipient (appelé densité volumique de particules). Le terme $v^* dS dt$ représente un volume élémentaire.

En injectant la définition de la pression et la relation (2.3) dans l'expression (2.4), on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits :

$$pV = Nk_B T_c$$

9. Principe de conservation de l'impulsion sur un système isolé dans un référentiel galiléen : application du PFD sur le système paroi au repos + point matériel

10. On pourrait aussi l'exprimer en coordonnées cartésiennes, $dS\vec{u}_x = dy dz \vec{u}_x$, mais cela a peu d'intérêt, l'élément de surface n'étant pas utilisé ici pour une intégration.

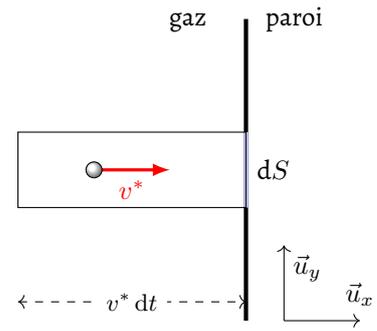
11. Nous ne développeront pas le calcul

En résumé

Tout se passe dans la relation (2.4) comme si, pour calculer la quantité de mouvement totale, **il suffisait de considérer des points matériels ayant tous pour vitesse la vitesse quadratique v^*** selon une des six directions de l'espace.

Ce n'est pas vrai bien entendu mais c'est un moyen simple de retrouver le résultat :

- Les points matériels contenus dans le volume $v^* dS dt$ de la figure ci-contre sont ceux qui vont heurter la paroi.
- Ils cèdent une quantité de mouvement $2mv^*$.
- 1/6 des points matériels présents dans ce volume ont le bon sens et la bonne direction.



On retrouve ainsi le résultat (2.4), et en utilisant l'expression de la pression et de la vitesse quadratique, on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits.

Diagramme d'Amagat et de Clapeyron

On utilise deux types de diagrammes pour visualiser la dépendance des variables d'état primitives (pression, volume, température) entre elles :

- Le diagramme de Clapeyron : représentation de la pression en fonction du volume massique ou molaire (cf figure 22.2).
- Le diagramme de Watt : représentation de la pression en fonction du volume (son aspect peut être différent du diagramme de Clapeyron).
- Le diagramme d'Amagat : représentation de la quantité pression \times volume en fonction de la pression (figure 22.3).

Le diagramme de Clapeyron sera utile lors de l'étude de cycles thermodynamiques. Le diagramme d'Amagat est utilisé en moindre mesure pour visualiser l'écart au modèle du gaz parfait : en effet le produit pV ne dépend que de la température et pas de la pression d'après l'équation d'état des gaz parfaits. La courbe des gaz parfaits dans le diagramme d'Amagat doit être une droite constante (cf figure 22.3). Ce n'est pas le cas des gaz réels sauf à **basse pression**, où les gaz réels peuvent donc être considérés comme des gaz parfaits.

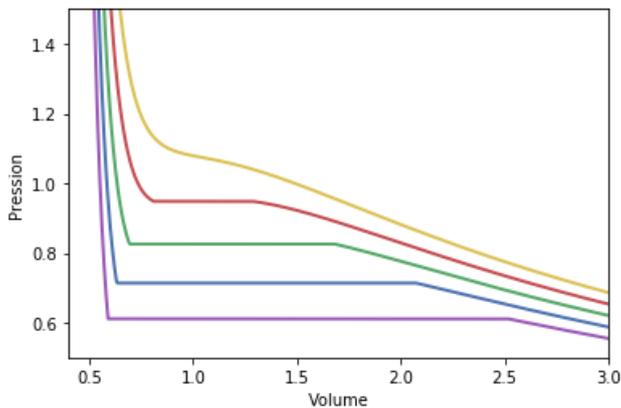


FIG. 22.2 – Exemple d'utilisation du diagramme de Clapeyron. Si la température d'un système thermodynamique composé d'un corps pur est fixée, la pression du système est nécessairement liée à son volume par une fonction que l'on peut tracer dans un diagramme de Clapeyron. Pour une espèce chimique, chaque température donnera une courbe différente (différentiable par leurs couleurs sur cette figure).

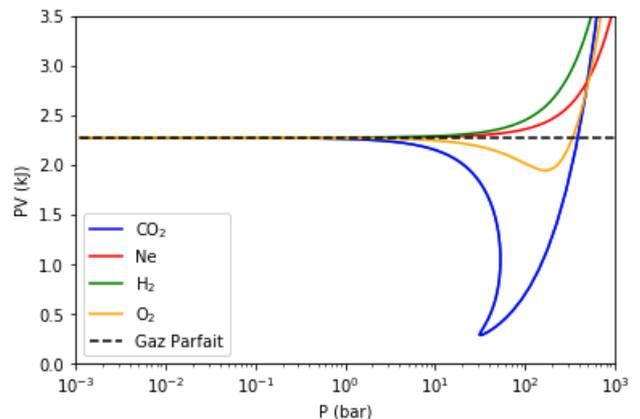
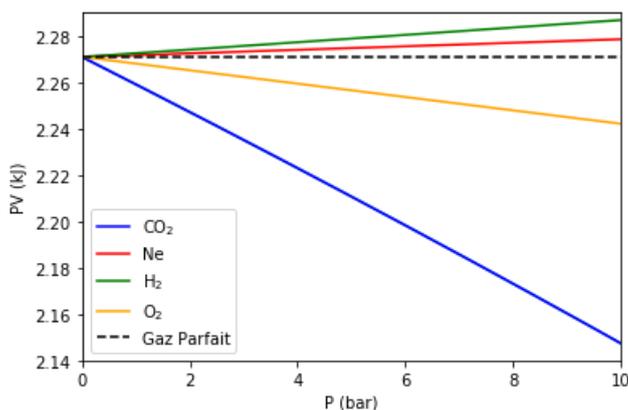


FIG. 22.3 – Diagrammes d'Amagat pour une mole de gaz à 0°C (simulation avec un modèle de type gaz de Van der Waals). On retrouve un comportement qui est celui du gaz parfait lorsque la pression tend vers 0, le produit entre la pression et le volume tend vers une valeur unique, ne dépendant que de la température et pas du gaz considéré.

2.2 Energie interne d'un gaz parfait

Lois et définitions générales

Avant d'étudier le cas particulier du gaz parfait, introduisons des concepts applicables à tous systèmes thermodynamiques.

L'énergie interne d'un système thermodynamique **quelconque** (gaz, liquide, solide, etc.) ne dépend en général que de sa température et de son volume (U fonction de deux variables d'état $U(T, V)$). Historiquement, la première loi de Joule était une vérification expérimentale visant à montrer que l'énergie interne U d'un gaz ne dépend pas (ou peu) de son volume : en laissant augmenter le volume occupé par un gaz en relâchant une contrainte mécanique, on remarque que sa température ne varie pas (ou très peu). On retiendra alors la loi de Joule sous cette forme :

Première loi de Joule

Un système thermodynamique vérifie la première loi de Joule si son énergie interne ne dépend que de sa température : $U(T)$ fonction d'une seule variable.

Définition 5 - Capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant est définie comme la quantité :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

Propriété 5

Dans le cas où le système thermodynamique vérifie la première loi de Joule et que sa capacité thermique à volume constant est indépendante de la température, son énergie interne U est directement reliée à sa température ^a :

$$U = C_V T$$

a. Cette propriété vient du fait que $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$ si la première loi de Joule est vérifiée, donc $\frac{dU}{dT} = C_V$ soit $U(T) = C_V T + cte$ après intégration. La constante d'intégration est nulle car l'énergie interne est fixée à 0 si la température est nulle (tiré de la définition de la température).

Gaz parfait monoatomique

L'énergie interne du gaz parfait est égale à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle **au sein de chaque constituant** et non pas entre constituant (énergie d'interaction nulle dans un gaz parfait). Dans le cas du gaz parfait monoatomique l'énergie potentielle au sein de l'atome est considéré nulle¹², l'énergie interne est donc uniquement due à l'énergie cinétique (énergie d'agitation) des N atomes :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T_c \quad (2.5)$$

On remarque que l'énergie interne s'exprime de manière simple : pour un système fermé (N constant) c'est une fonction qui ne dépend que de la température cinétique $U(T_c)$. Le gaz parfait monoatomique vérifie la première loi de Joule et la capacité du gaz parfait monoatomique vérifie :

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R$$

12. Les hypothèses sous-entendues sont : 1 - atomes dans un état électronique fondamental et 2 - pas de désintégrations radioactives.

Exercice 22.3

1. Exprimer l'énergie interne d'un gaz monoatomique en fonction de la vitesse quadratique moyenne v^* , du nombre d'atomes N présents et de leurs masses m .
2. Exprimer l'énergie interne d'un gaz monoatomique en fonction du volume occupé par ce gaz et de sa pression.
3. Exprimer la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique en fonction du volume occupé par ce gaz, de sa pression et de sa température cinétique.

On remarque que l'énergie interne peut s'exprimer en fonction du volume alors que d'après la première loi de Joule, elle ne devrait que de T : l'incohérence apparente est levée si l'on prend en compte le fait que la pression est une fonction de T et de V avec l'équation d'état des gaz parfaits.

Correction :

Le but est de manipuler les relations précédentes pour les retrouver et les mémoriser.

1. $U = \frac{3}{2} N k_B T_c$ et $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T_c}{m}}$ donne $U = N \times \frac{1}{2} m v^{*2}$. On se rend compte que l'on aurait aussi pu utiliser $U = E_c^*$ qui était plus proche de la définition de l'énergie interne.
2. $U = \frac{3}{2} pV$.
3. $C_V = \frac{3}{2} \frac{pV}{T_c}$

Exercice 22.4

Soit un système isolé contenant initialement un gaz parfait monoatomique à température et pression ambiante (20°C , 1 bar) contenu dans un volume V et un morceau de fer de 1 kg de capacité thermique $C_{V,\text{fer}} = 444\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ chauffé à 100°C , chacun de ses sous-systèmes étant initialement à l'équilibre thermodynamique. On rappelle que si une variation d'énergie interne des deux systèmes doit se produire, alors la variation d'énergie interne du gaz est égale à l'**opposé** de la variation de l'énergie interne du morceau de fer (propriété des systèmes isolés). Notons T_{eq} la température finale du système isolé à l'équilibre thermodynamique^a.

1. Exprimer la capacité thermique à volume constant $C_{V,g}$ du gaz en fonction des données du problème.
2. Exprimer la variation d'énergie interne du gaz parfait en fonction de $C_{V,g}$, de sa température initiale et finale
3. Faire de même pour la variation d'énergie interne du morceau de fer en supposant qu'il vérifie la 1^{ère} loi de Joule.
4. On souhaite refroidir le morceau de fer pour qu'il soit presque à température ambiante. On prend comme objectif une température finale de $T_{\text{eq}} = 21^\circ\text{C}$. Quel est le volume de gaz nécessaire pour atteindre ce but?

On souhaite comparer le volume d'eau nécessaire pour atteindre le même objectif (on remplace donc l'air par l'eau dans le système). L'eau a une capacité thermique **massique** à volume constant de $4,19\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (à pression et température ambiante).

5. En supposant que l'eau liquide vérifie la 1^{ère} loi de Joule, quel est le volume d'eau à utiliser pour refroidir un bloc de fer d'un kg, de 100°C à 21°C ? Commenter les résultats.

Correction :

C'est un problème très classique de calorimétrie. Le but est de manipuler les capacités thermiques pour déterminer l'énergie perdue ou gagnée par chaque sous-système (air seul ou eau seule et métal seul). La description des systèmes devient essentielle : s'il n'y a pas de variation d'énergie de l'ensemble des sous-systèmes (car isolé) il y en a une de chaque sous-système. Un autre concept à retenir est que la variation d'énergie interne se détermine entre deux états, il n'y a pas de dépendance au chemin suivi (rappelez-vous des forces non conservatives par exemple). La variation d'énergie interne est un simple différence : $U(\text{état final}) - U(\text{état initial})$.

1. $C_{V,g} = \frac{3 p_g V}{2 T_g}$ pour un gaz monoatomique (cf exercice précédent) avec $p_g = 1\text{ bar}$ et $T_g \simeq 293\text{ K}$ température **initiale** de l'air.
Le facteur "3/2" doit être justifié dans un exercice par une phrase du type : "le gaz est monoatomique d'après l'énoncé".
2. D'après la première loi de Joule (vérifiée car gaz parfait), $U_{\{\text{gaz}\}}(T_{\text{eq}}) - U_{\{\text{gaz}\}}(T_g) = C_{V,g}(T_{\text{eq}} - T_g)$ avec $U_{\{\text{gaz}\}}$ l'énergie interne du système gaz seul.
3. $U_{\{\text{fer}\}}(T_{\text{eq}}) - U_{\{\text{fer}\}}(T_f) = C_{V,\text{fer}}(T_{\text{eq}} - T_f)$ avec $U_{\{\text{fer}\}}$ l'énergie interne du système morceau de fer seul et $T_f \simeq 373\text{ K}$ la température initiale du morceau de fer.
4. L'énergie interne de l'ensemble des sous-systèmes {fer} et {gaz} est conservée (système isolé). On a donc

$$\Delta U_{\{\text{fer}\} \cup \{\text{gaz}\}} = 0 \quad \underbrace{=}_{\text{grandeur additive}} \quad \Delta U_{\{\text{fer}\}} + \Delta U_{\{\text{gaz}\}},$$

soit $-\Delta U_{\{\text{fer}\}} = \Delta U_{\{\text{gaz}\}}$. On peut alors injecter les expressions précédentes dans ce résultat,

$$-C_{V,\text{fer}}(T_{\text{eq}} - T_f) = \frac{3 p_g V}{2 T_g}(T_{\text{eq}} - T_g),$$

puis isoler V :

$$V = \frac{2 T_g C_{V,\text{fer}}(T_f - T_{\text{eq}})}{3 p_g (T_{\text{eq}} - T_g)}$$

AN : $V = 69\text{ m}^3$

5. $-\Delta U_{\{\text{fer}\}} = \Delta U_{\{\text{eau}\}}$ et $\Delta U_{\{\text{eau}\}} = c_{V,\text{eau}} \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} \Delta T$ avec $\Delta T = 1\text{ K}$, soit $V_{\text{eau}} = 8,4 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ (8,4 L) soit un volume environ 8000 fois moindre pour refroidir le même composant. Le "watercooling" est très efficace par rapport au refroidissement à l'air. On peut comprendre l'aspect imposant des tours aéroréfrigérantes des centrales thermiques en comparaison des centrales en bord de rivière...

a. Cela suppose que cette température soit la même pour le solide et le gaz. Cette hypothèse découle d'un "principe 0" de la thermodynamique.

Gaz parfait diatomique

Dans un gaz parfait il n'existe pas d'interaction entre constituants par définition mais il peut en exister au sein du constituant. C'est le cas des gaz constitués de plusieurs atomes. Dans ce cas l'énergie interne du gaz composé de N molécules diatomiques vaut :

$$U = E_c^* + E_{p,\text{int}} = \frac{3}{2} N k_B T_c + E_{p,\text{int}},$$

où l'expression $E_{p,\text{int}}$ prend uniquement en compte l'interaction au sein de chaque constituant. Une propriété extraite de la physique statistique nous permet d'évaluer ce terme et l'énergie interne simplement en fonction de la température cinétique et du nombre de degrés de liberté (abréviation : ddl) accessibles par chaque constituant :

Propriété 6 - Énergie interne d'un GP monoatomique

L'énergie interne d'un gaz parfait composé de N molécules diatomiques vérifie sous certaines conditions ^a :

$$U = \frac{\kappa}{2} N k_B T_c,$$

où $\kappa \in \mathbb{N}$ représente le nombre de degrés de liberté **indépendants** et **accessibles** par les molécules à cette température.

^a. Il faut que l'énergie potentielle dépende de manière quadratique des κ degrés de liberté.

Un degré de liberté est une variable dans l'espace des phases (position ou vitesse, spatiale ou angulaire). Par exemple pour une molécule diatomique on peut compter :

- les 3 coordonnées d'espace (x,y,z)
- les 2 variables de rotation de la molécule autour d'elle même (θ, φ)
- les variables de vibration de la molécule r_1, r_2 (représentant la distance des atomes au centre de masse de l'ensemble)

L'énergie cinétique du gaz est attribuée aux trois coordonnées d'espace d'où l'expression $E_c = 3 \times \frac{1}{2} N k_B T_c$. Cette relation est valable pour un gaz parfait monoatomique ou moléculaire composé de plusieurs atomes. Dans le cas d'une molécule diatomique, les degrés de rotation et de vibration viennent s'ajouter. Ceux-ci ne sont cependant "actifs" qu'à partir d'une certaine température : on dit que les degrés de liberté sont "gelés" s'ils n'interviennent pas dans l'expression de l'énergie interne¹³. L'augmentation de la température permet l'accès à des degrés de liberté supplémentaires des molécules, qui se traduit par une augmentation de la capacité thermique, donc de l'énergie interne du gaz parfait. La figure 22.4 permet de visualiser les différentes zones dans lesquelles les degrés sont gelés ou non : pour une température inférieure à une «température de rotation» T_r , la molécule ne peut effectuer que des translations dans l'espace. Si T_c est entre T_r et une «température de vibration» T_v , la molécule a accès aux rotations, soit deux degrés de liberté supplémentaires. Viennent s'ajouter deux degrés de liberté en plus si $T_c > T_r$.

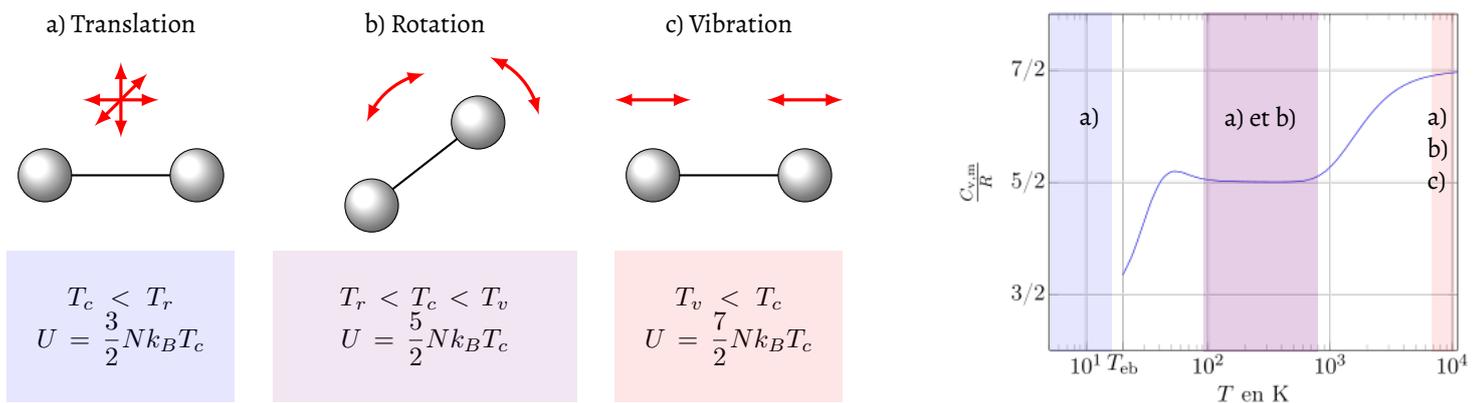


FIG. 22.4 – À droite ► schématisation des degrés de liberté d'une molécule diatomique. À gauche ► influence de la température sur la capacité thermique molaire à volume constant (exprimée en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

On donne par exemple les températures de rotation et de vibration pour différents gaz :

	H ₂	N ₂	O ₂	HCl
T_r (en K)	88,6	2,9	2,1	15,3
T_v (en K)	6210	3340	2230	4140

On obtient donc la loi empirique suivante :

Énergie interne d'un gaz parfait diatomique

Aux températures ambiantes, un gaz parfait diatomique composé de N molécules se comporte comme s'il avait 5 degrés de liberté :

$$U = \frac{5}{2} N k_B T_c$$

13. Dans la théorie de thermodynamique statistique, les degrés gelés sont reliés à des énergies trop élevées devant l'énergie $k_B T$, ce qui fait que ces états sont peu probables (car la probabilité d'accéder à un état d'énergie E donné est proportionnelle à $\exp(-E/k_B T)$).

Exercice 22.5

D'après la loi empirique précédente, pour un GP diatomique à température ambiante composée de N molécules, exprimer : l'énergie cinétique du GP diatomique, son énergie potentielle interne et sa capacité thermique à volume constant. Pour un gaz diatomique :

$$- U = \frac{5}{2} N k_B T_c$$

$$- E_c^* = N \times \frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} N k_B T_c \text{ cette formule n'a pas de raison de changer n'est-ce pas?}$$

$$- \text{Comme } U = E_c^* + E_p, \text{ alors } E_p = N k_B T_c.$$

2.3 Notation en thermodynamique

Convention 1 - Notation en thermodynamique

Soit « A » une grandeur extensive d'un système thermodynamique. On note cette grandeur « a » lorsqu'elle est massique, et « A_m » lorsqu'elle est molaire.

Exemple



La capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique constitué de N atomes vaut $C_V = 3nR/2$ et s'exprime en $J.K^{-1}$. Sa capacité thermique molaire à volume constant s'écrit $C_{V,m}$ et vaut $C_{V,m} = 3R/2$. Elle ne dépend pas du nombre d'atomes présents et s'exprime en $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

La capacité thermique massique à volume constant de l'eau liquide vaut, à température et pression ambiante (valeur à retenir) : $c_{V,eau} = 4,19 J.K^{-1}.kg^{-1}$. Pour connaître la capacité thermique à volume constant d'un système thermodynamique composé d'eau liquide (notée $C_{V,eau}$), il faut connaître la masse m_{eau} d'eau présente : $C_V = m_{eau} c_{V,eau}$.

Erreur typique à éviter : utiliser les capacités thermiques massiques ou molaires sans tenir compte de la matière réellement présente dans le système (ce qui revient à ne considérer qu'une mole ou un kilogramme de matière). Par exemple confondre $\Delta U = c_V \Delta T$ avec $\Delta U = C_V \Delta T$: la première expression est juste uniquement si le système thermodynamique considéré contient 1kg d'un milieu homogène de capacité thermique massique c_V .

Remarque : cette convention ne s'applique pas à la quantité de matière ou à la masse du système. On note généralement N un nombre de particule, n un nombre de mole.

3 Phase condensée et changement d'état

3.1 Équation d'état et énergie interne d'une phase condensée

Une phase condensée est un milieu homogène liquide ou solide. Dans ce type de milieu, il n'est *a priori* pas possible de ne pas prendre compte l'énergie potentielle d'interaction entre constituants. Le raisonnement tenu pour relier la température à la pression dans un gaz parfait n'est pas applicable ici. Il existe cependant un modèle simple pour obtenir une équation d'état dans les phases condensées nécessitant deux hypothèses : quelles soient incompressibles et indilatables.

Définition 6 - Incompressible, indilatable

Un milieu est dit incompressible si son volume ne varie pas sous l'effet de la pression, et indilatable si son volume ne varie pas en fonction de la température.

Exemple



On peut juger du caractère incompressible de l'eau : il faut une pression 200 fois supérieure à la pression atmosphérique pour compresser un volume d'eau de 1%.

Le caractère indilatable du mercure est à critiquer : il faut une variation de 20° C pour changer le volume de 1% (on l'utilise pour faire des thermomètres).

Juger du caractère incompressible ou indilatable d'une phase se fait nécessairement en tenant compte des variations des températures et de pression auquel elle est soumise.

Propriété 7

Une phase condensée incompressible et indilatable vérifie l'équation d'état

$$V_m = cte,$$

où V_m est le volume molaire de cette phase.

Remarque : cette propriété est aussi vérifiée pour les grandeurs intensives dépendant du volume : la masse volumique ρ , le volume massique v , la densité particulaire (N/V)

Pour des phases condensées incompressibles et indilatables, vu qu'aucune variation d'énergie ne peut être contenue dans la variable volume de la phase (car elle ne varie pas par hypothèse), il vient la propriété suivante :

Propriété 8

Une phase condensée incompressible et indilatable vérifie la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de la température $U(T)$.

Cette propriété ne peut pas être combiné avec la propriété 9, car la capacité thermique à volume constant dépend *a priori* de la température pour les phases condensées (ce qui n'est pas le cas pour les gaz parfaits). Sauf cas contraire, cette dépendance est souvent négligeable¹⁴ dans les exercices, et la propriété suivante devient applicable :

Propriété 9

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, la variation de son énergie interne $\Delta U = U(T_f) - U(T_i)$ est reliée à celle de la température $\Delta T = T_f - T_i$ en première approximation par la formule :

$$\Delta U = C_V \Delta T.$$

3.2 Équilibre entre deux phases pour un corps pur

Définition 7 - Vapeur sèche et vapeur saturante

Lorsqu'un gaz est en équilibre thermodynamique avec le solide ou le liquide correspondant on parle de **vapeur saturante**.
Lorsqu'un gaz ne cohabite avec aucun autre état correspondant on parle de **vapeur sèche**.

Définition 8 - Variance

La variance est le nombre de grandeurs thermodynamiques indépendantes décrivant l'état du système à l'équilibre thermodynamique.

Les variables primitives intensives que sont la température, la pression et le volume molaire ou massique, sont des grandeurs *a priori* indépendantes mais qui peuvent être reliées par des équations d'état ou des relations d'équilibres (ou des équations de conservation).

Exemple

Dans l'exercice qui vient nous allons tracer un diagramme P,T. Nous n'allons pas nous occuper du volume molaire, ce paramètre est libre. La température, la pression et le volume molaire étant les seules grandeurs d'état primitives du système, si nous en laissons une libre, il n'en reste que deux variables : uniquement P et T peuvent être indépendantes. Pour un système thermodynamique dont le seul contenant est un corps pur, sa variance dépend de l'état physique dans lequel il se trouve :

14. L'erreur commise sur la variation d'énergie interne du fait de cette approximation peut être estimée par le terme $\frac{1}{2} \frac{dC_V}{dT} \Big|_{T_i} (T_f + T_i)$, à comparer à C_V pour avoir un pourcentage d'erreur.

- Un corps pur monophasé (liquide, solide ou gazeux) : la température et la pression sont indépendantes, la variance est de 2, on parle de système **divariant**.
- Un corps pur diphasé (exemple équilibre liquide/gaz) : soit la pression, soit la température peut varier, on ne peut pas fixer les deux. La variance est de 1, le système est **monovariant**.
- Un corps pur triphasé : au point triple, aucune variable thermodynamique ne peut être choisie, la variance est nulle, la température et la pression sont fixées.

Propriété 10 - Pression de vapeur saturante

La pression d'une vapeur saturante d'un corps pur ne dépend que de la température. Elle sera notée comme une fonction d'une variable : $p_{\text{sat}}(T)$.

Le corollaire de cette propriété est que pour un système composé d'une vapeur saturante à une température fixée, la pression est fixe.

Définition 9 - Courbe de saturation

On appelle courbe de saturation la courbe représentant la pression de vapeur saturante en fonction de la température dans un diagramme $p(T)$.

Exercice 22.6

Représenter dans un diagramme $p(T)$ la courbe de saturation de l'eau en repérant les points caractéristiques comme l'ébullition et solidification à pression ambiante, le point triple et le point critique. Pour commencer, on regardera les vidéos sur le sujet [ici](#) (David Louapre), [là](#) et encore [là](#).

Définition 10 - Vapeur saturante liquide-gaz dans un diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron (cf figure 22.5) d'un système est la représentation de la pression en fonction du volume massique $p(v)$.

- On appelle **courbe de rosée** la courbe séparant la zone gaz de la zone liquide+gaz.
- On appelle **courbe d'ébullition** la courbe séparant la zone liquide de la zone liquide+gaz.
- Ces deux courbes se rejoignent au **point critique**.
- Au-dessus de l'isotherme passant par le point critique, on se trouve dans le domaine du fluide **hypercritique**.

3.3 Changement d'état

Lors d'un changement d'état le système passe par une composition biphasique. Étudions le cas d'un changement d'état liquide-gaz et essayons de décrire la composition du système lors d'une évolution isotherme (température fixée). Dans le cas d'un système de masse m composé d'une vapeur saturante liquide-gaz (entre la courbe d'ébullition et de rosée), on sait qu'à température fixée, la pression est fixée. Le volume du système correspond à la somme des volumes de la phase liquide V_l et gazeuse V_g . La masse étant conservée au cours d'un changement d'état, on a que la masse totale vaut la somme de la masse liquide m_l et gazeuse m_g . On a donc les relations :

$$V = V_l + V_g = m_l v_l + m_g v_g \quad m = m_l + m_g \quad (3.1)$$

On sait de plus qu'une équation d'état est vérifiée pour les liquides et les gaz à température et pression fixées, ce qui implique que les volumes molaires (ou massiques) de la phase gazeuse et de la phase liquide soient toujours les mêmes pour n'importe quelle composition de la vapeur saturante :

$$v_l = \frac{V_l}{m_l} = cte \quad v_g = \frac{V_g}{m_g} = cte' \quad (3.2)$$

Si ces constantes sont connues aux conditions de température et de pression imposées (valeurs tabulées en général données dans les exercices), les deux équations (3.1) comportent 4 inconnues : V, m, m_l, m_g . On peut ramener le système à deux inconnues et une équation en considérant pour nouvelles inconnues le titre massique en vapeur x_v (ou le titre massique en liquide x_l) et le volume massique du système v . On peut relier ces grandeurs entre elles par la règle des moments :

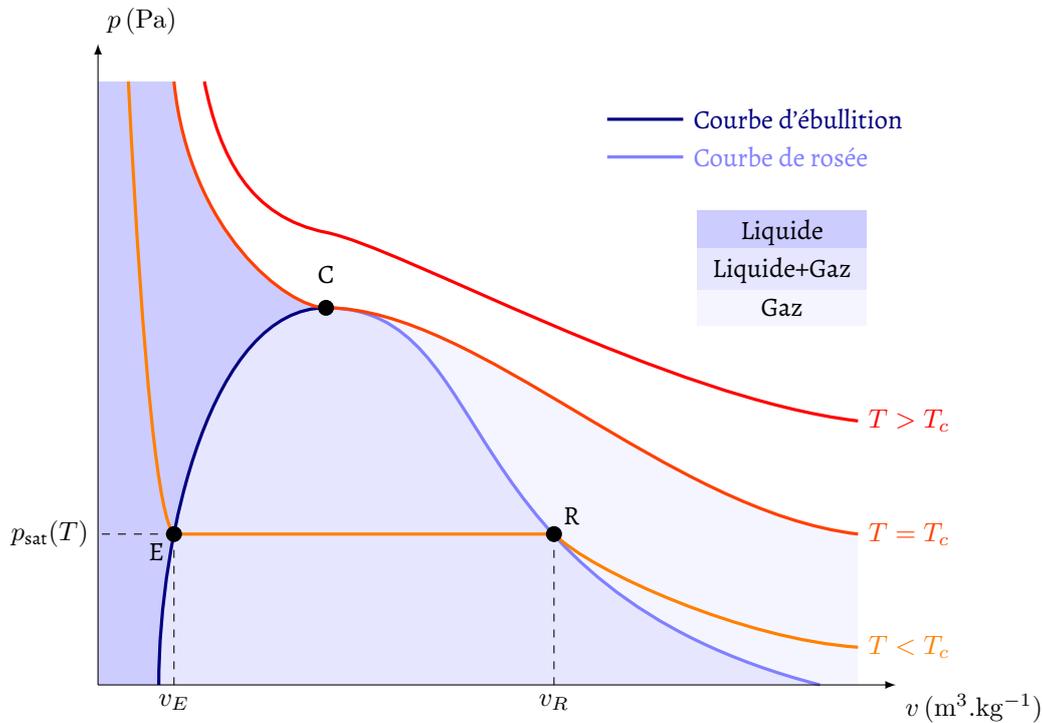


FIG. 22.5 – Diagramme de Clapeyron d'un corps pur présent sous la forme d'une ou deux phases. Trois isothermes sont représentées : en dessous de la température critique ($T < T_c$), à la température critique ($T = T_c$) et au dessus de la température critique ($T > T_c$).

Propriété 11 - Règle des moments

Le titre massique en vapeur x_g (ou en liquide x_l) d'un mélange diphasé liquide-vapeur peut se déduire graphiquement à partir du diagramme de Clapeyron (se référer à la définition 10), son expression est donné par la règle des moments :

$$x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{v - v_E}{v_R - v_E}$$

$$x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} = \frac{v_R - v}{v_R - v_E}$$

où le point E (respectivement R) correspond à l'intersection de la courbe isotherme avec la courbe d'ébullition (respectivement de rosée).

3.4 Application au stockage des fluides

En première approximation nous avons considéré un liquide comme incompressible et indilatable, ce qui nous a mené à l'équation d'état $V_m = cte$. Pour prendre en compte la dilatation et la compressibilité d'un liquide, il est possible d'utiliser des coefficients thermoélastiques :

Définition 11

Le coefficient de **dilatation** isobare noté α est défini par : $\alpha = + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$.

Le coefficient de **compressibilité** isotherme noté χ_T est défini par : $\chi_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$.

En notant ces définitions sous cette forme, on suppose implicitement que le volume du système thermodynamique dépend des deux variables d'état primitives p et T et que le système est fermé (sa masse est constante).

On a donc un volume fonction de deux variables $V(T, p)$. Pour un liquide en première approximation indilatable et incompressible V est indépendant de T et p . Si on cherche des phénomènes dus à la dilatation et à la compressibilité d'un liquide, on peut considérer, en deuxième approximation, que les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme sont **constants** (on affine le modèle

du liquide sans être complètement juste car α et χ_T peuvent aussi dépendre des variables d'état primitives).

Si V dépend de p et T alors sa forme différenciée s'écrit (propriété mathématique des fonctions de plusieurs variables) :

$$dV = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp$$

En utilisant les coefficients thermoélastiques et en utilisant la masse du système (constante) pour ramener le volume à une variable intensive (v volume massique), on obtient l'équation d'état sous forme différenciée :

$$\frac{dv}{v} = \alpha dT - \chi_T dp$$

Soit $v(T,p)$ et $v_0(T_0,p_0)$ deux volumes massiques atteignables par le système thermodynamique. Comme on fait l'approximation que les coefficients thermoélastiques sont constants (ne dépendent pas de p ou T), intégrer cette équation entre ces deux états donne :

$$\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = \alpha(T - T_0) - \chi_T(p - p_0). \quad (3.3)$$

Exemple



L'eau liquide a pour coefficient thermoélastiques à température et pression ambiante :

$$\begin{aligned} \alpha &= 3.10^{-4} \text{ K}^{-1} \\ \chi_T &= 5.10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \end{aligned}$$

Utilisons de différentes manières ces coefficients grâce à l'équation d'état (3.3). On suppose un système fermé (imaginez un réservoir fermé), sur lequel on peut agir en faisant varier une ou plusieurs variables d'états primitives (p, T, V).

1. Caractère quasi-incompressible de l'eau :

Supposons que la température T_0 du système soit fixée. Quelle pression faut-il appliquer pour faire diminuer le volume du fluide de 5%?

En considérant deux états thermodynamiques accessibles par le système, l'un initial $v_0(T_0, p_0)$, l'autre final $v(T = T_0, p)$, et en utilisant l'équation d'état (3.3), on en déduit que

$$p - p_0 = \frac{1}{\chi_T} \ln\left(\frac{v_0}{v}\right).$$

En partant d'un volume massique d'eau de $10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (inverse de la masse volumique) à pression ambiante p_0 , on obtient¹⁵ : $p \simeq 10^3 \text{ bar}$, qui est proche du résultat réel. On rend compte du caractère quasi incompressible de l'eau sans faire l'approximation $v = cte$.

2. Problème de stockage d'un fluide dans une citerne :

Supposons que le volume du système soit constant. Quelle variation de pression subit le système pour une variation de température donnée $\Delta T = T - T_0$?

En considérant deux états thermodynamiques accessibles par le système, l'un initial $v_0(T_0, p_0)$, l'autre final $v_0(T, p)$, et en utilisant l'équation d'état (3.3), on en déduit que

$$p = p_0 + \frac{\alpha}{\chi_T} (T - T_0).$$

Par exemple, prenons le cas d'une variation de température de $T_0 = 293 \text{ K}$ à $T = 2T_0$, la pression passerait de $p_0 = 1 \text{ bar}$ à $p = 1,8.10^3 \text{ bar}$. Pour sécuriser le stockage d'un fluide, on utilise un mélange contenant de la vapeur saturante dont le coefficient α/χ_T est moins élevé que le liquide seul et en vérifiant que pour une variation de température donnée, le système ne passe pas à l'état liquide pur.

Exercice 22.7

L'air a pour coefficient thermoélastiques à température et pression ambiante :

$$\alpha = 3.10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \chi_T = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

Appliquer l'exemple précédent au cas de l'air et commentez. Relier les coefficients thermoélastiques aux variables d'états primitives (V, T, P) en supposant la loi des gaz parfait vérifiée ainsi que la loi de Dalton.



Correction vidéo

Code Python pour tracer la distribution en vitesse de différents gaz en utilisant la densité de probabilité de Maxwell-Boltzmann (figure 22.1).

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

kB = 1.38e-23
uma= 1.66e-27 #unité de masse atomique
TK = 273.15 #pour une temperature en degrés celsius

def maxwell(T,m,vm,N):
    global kB
    v=np.linspace(0,vm,N)
    P=(m/(2*np.pi*kB*T))**1.5 * 4*np.pi * np.power(v,2) * np.exp(-m*np.power(v,2)/(2*kB*T))
    #NP=np.sum(P)
    #vmoy=np.sum(v*P)/NP
    #vq=np.sqrt(np.sum(v*v*P)/NP)
    return [v,P]

N=100 #Nombre de points pour faire la courbe
vlim = 2000 #vitesse limite à tracer en m/s
Mo2=32 #dioxygène
Mhe=4 #helium

[vo2_20,Po2_20] = maxwell(20+TK,Mo2*uma,vlim,N) #20 degrés C
[vo2_1000,Po2_1000] = maxwell(1000+TK,Mo2*uma,vlim,N) #100 degrés C
[vhe_20,Phe_20] = maxwell(20+TK,Mhe*uma,vlim,N) #20 degrés C
[vhe_1000,Phe_1000] = maxwell(1000+TK,Mhe*uma,vlim,N) #20 degrés C
plt.plot(vo2_20,Po2_20,color='blue',label="$\mathrm{O}_2\text{-à-}20^\circ\text{C}$")
plt.plot(vo2_1000,Po2_1000,linestyle='dashed',color='blue',label="$\mathrm{O}_2\text{-à-}1000^\circ\text{C}$")
plt.plot(vhe_20,Phe_20,color='red',label="$\mathrm{He}\text{-à-}20^\circ\text{C}$")
plt.plot(vhe_1000,Phe_1000,linestyle='dashed',color='red',label="$\mathrm{He}\text{-à-}1000^\circ\text{C}$")
plt.xlabel("v (m/s)"); plt.ylabel("Densité de probabilité ")
plt.legend()
plt.show()

```

Code Python pour tracer le diagramme d'Amagat de différents gaz en utilisant le modèle des gaz de Van der Waals (figure 22.3).

```
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib
import numpy as np

def amagat(a,b,T,Vmin,Vmax):
    #pour une distance entre points correcte (le modèle de van der Waals ne donne pas accès à P mais à 1/V)
    V = 1/np.logspace(np.log(1/Vmax)/np.log(10),np.log(1/Vmin)/np.log(10),500)
    P = 8.314*T/(V-b)-a/np.power(V,2)
    A=P*V
    return [A*1e-3,P*1e-5]

#fixer la température
T=273.15

#fixer la plage des pression à travers le volume
vmin, vmax=0.00001, 20

# Donnees de a et b prises dans un Handbook
[Aco2,Pco2] = amagat(0.1*3.65,0.001*0.0429, T,vmin, vmax)
[Ane,Pne] = amagat(0.1*0.208,0.001*0.0167, T,vmin, vmax)
[Ah,Ph] = amagat(0.1*0.2452, 0.0265*0.001, T, vmin, vmax)
[Ao2,Po2] = amagat(0.1*1.382, 0.0319*0.001, T, vmin, vmax)
[Agp,Pgp] = amagat(0, 0, T, vmin, vmax)

# tracer les courbes
plt.plot(Pco2,Aco2)
plt.plot(Pco2,Aco2,color='blue',label="$\mathrm{CO_2}$")
plt.plot(Pne,Ane,color='red',label="Ne")
plt.plot(Ph,Ah,color='green',label="$\mathrm{H_2}$")
plt.plot(Po2,Ao2,color='orange',label="$\mathrm{O_2}$")
plt.plot(Pgp,Agp,linestyle='dashed',color='black',label="Gaz Parfait")
plt.xlabel("P (bar)"); plt.ylabel("PV (kJ)")
plt.legend()

#commenter si l'échelle log n'est pas souhaité
ax = plt.gca()
ax.set_xlim(1e-3,1e3)
ax.set_ylim(0,3.5)
ax.set_xscale('log')
plt.show()
```
