



01 · Description d'un système à l'équilibre

La thermodynamique, littéralement « le mouvement de la chaleur », est la science qui traite des transferts de chaleur (d'énergie thermique). Elle s'est développée au XIX^{ème} siècle au cœur de la révolution industrielle pour comprendre et optimiser les machines thermiques nées lors de cette révolution (machine à vapeur, turbine à vapeur, moteur à combustion réfrigérateur, pompe à chaleur, etc.). Il s'agit de la seule science où les applications industrielles ont précédé la théorie.

La thermodynamique s'intéresse aux systèmes possédant un très grand nombre de particules, ce qui correspond aux systèmes que l'on a l'habitude de manipuler. Par exemple : dans 1 L d'eau, il y a environ 10^{25} molécules d'eau. Pour décrire complètement la dynamique d'1 L d'eau, il faudrait donc écrire le PFD pour chacune des 10^{25} molécules, et dans chaque PFD il y aurait environ 10^{25} forces d'interaction prendre en compte. Cela est impossible à réaliser, il n'y aurait pas assez d'atomes dans l'univers pour construire un ordinateur capable de stocker ces informations.

La thermodynamique est donc une science qui ne s'intéresse qu'au système dans sa globalité. Nous allons donc devoir introduire des grandeurs qui permettent de rendre compte de l'état d'un système d'un point de vu global. Par exemple, la température est l'une de ses grandeurs. En effet, la température n'a pas de sens d'un point de vu microscopique (un proton dans un noyau n'a pas de température).

I - Systèmes thermodynamiques

I.1 - Nature des échanges

Un système peut échanger de la **matière** et de l'**énergie** avec le milieu extérieur. Il est dit :

- **ouvert** s'il échange de la matière et de l'énergie ;
- **fermé** s'il n'échange que de l'énergie, pas de matière ;
- **isolé** s'il n'échange ni matière, ni énergie.

Définition : une paroi est dite **calorifugée** lorsqu'elle ne permet pas les transferts d'énergie thermique.

I.2 - Grandeurs extensives et intensives

Il existe deux types de variables :

- Une variable **extensive** est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière.
- Une variable **intensive** est une grandeur indépendante de la quantité de matière.

Exemple : On mélange 1 L d'eau à 20 °C avec 1 L d'eau à 20 °C. On obtient 2 L d'eau à 20 °C. Le volume est extensif, alors que la température est intensive.

Propriété : Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Exemple : $\rho = \frac{m}{V}$

Notation : Pour toute grandeur extensive G, on note :

- La **grandeur molaire** associée : $G_m = \frac{G}{n}$
- La **grandeur volumique** associée : $G_v = \frac{G}{V}$
- La **grandeur massique** associée : $g = \frac{G}{m}$

I.3 - Libre parcours moyen

Définition :

On appelle **libre parcours moyen** (lpm) la distance moyenne parcourue par une particule (= atome, molécule, etc.) entre deux chocs successifs.

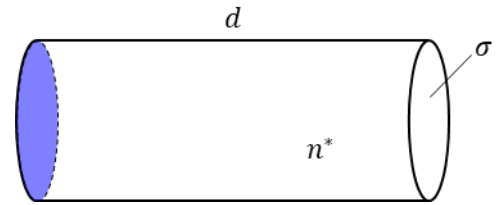
Déterminons l'expression du lpm .

On note σ la **section efficace** (= surface typique d'une particule dans la direction perpendiculaire à son déplacement) d'une particule. Lorsque la particule parcourt une distance d , le volume balayé par la particule est un cylindre :

$$V = \sigma d$$

On note n^* la **densité particulaire** du milieu (= nombre de particule par unité de volume). Le nombre de particules rencontrées dans ce volume vaut donc :

$$N = n^*V = n^*\sigma d$$



Par définition du *lpm*, il s'agit de la distance nécessaire pour rencontrer en moyenne 1 particule. Ainsi :

$$1 = n^* \cdot lpm \cdot \sigma \Rightarrow \boxed{lpm = \frac{1}{n^*\sigma}}$$

Application numérique :

○ Dans un **gaz parfait** dans les conditions normales de température et de pressions (CNTP : 1 bar, 300 K).

Équation d'état des GP :

$$PV = nRT = \frac{N}{\mathcal{N}_a}RT = Nk_B T \quad \text{avec : } \boxed{k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_a} = 1,28 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

k_B : la **constante de Boltzmann**. Ainsi,

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} \simeq \frac{10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \simeq 2,5 \cdot 10^{25} \text{ particules} \cdot \text{m}^{-3}$$

Section efficace d'une molécule de diazote :

$$\sigma \simeq \pi r_{N_2}^2 \simeq \pi (0,25 \cdot 10^{-9})^2 \simeq 2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

On en déduit :

$$\boxed{lpm = \frac{1}{n^*\sigma} \sim 200 \text{ nm}}$$

Dans l'air, une particule parcourt environ 200 nm avant d'entrer en collision avec une autre particule.

○ Dans un **liquide** (exemple de l'eau).

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n}{V} \mathcal{N}_a = \frac{m \mathcal{N}_a}{V M} = \frac{\rho_{H_2O} \mathcal{N}_a}{M_{H_2O}} \simeq \frac{10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-3}} \simeq 3,3 \cdot 10^{28} \text{ particules} \cdot \text{m}^{-3}$$

Section efficace d'une molécule d'eau :

$$\sigma \simeq \pi r_{H_2O}^2 \simeq \pi (0,3 \cdot 10^{-9})^2 \simeq 2,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

On en déduit :

$$\boxed{lpm = \frac{1}{n^*\sigma} \sim 0,1 \text{ nm}}$$

Les molécules d'eau sont en contact puisque le *lpm* est inférieur à la taille d'une molécule d'eau.

1.4 - Différences échelles

Définition :

L'**échelle microscopique** est l'échelle des molécules et atomes ($d_{micro} \sim$ quelques *lpm*). À cette l'échelle, la matière est discontinue.

L'**échelle macroscopique** est l'échelle une échelle à taille humaine ($d_{macro} \gg \gg lpm \sim 0,1 \text{ mm}$). À cette l'échelle, la matière apparaît continue.

On appelle **échelle mésoscopique** l'échelle intermédiaire de taille : $d_{micro} \ll d_{meso} \ll d_{macro}$. C'est à partir de cette qu'il est possible de définir l'ensemble des variables intensives : $\rho, M, [\cdot], T, P$, etc. (non définies à l'échelle micro).

Conclusion : « La température du point M » signifie « la température d'un volume de taille mésoscopique centré autour du point M ».

II - Modèle du gaz parfait

II.1 - Distribution des vitesses

On considère un **gaz parfait monoatomique homogène et isotrope**.

Hypothèses :

- **Gaz parfait** : les particules sont ponctuelles et n'interagissent pas entre elles.
- **Monoatomique** : les particules sont des atomes.
- Le gaz est **homogène** \Rightarrow les propriétés sont les mêmes en tout point de l'espace.
- Le gaz est **isotrope** \Rightarrow les propriétés sont les mêmes selon toutes les directions de l'espace.

On appelle **loi de distribution des vitesses**, notée $f(v)$, d'un gaz la fonction **densité de probabilité de la vitesse** \vec{v} des molécules. On admet que :

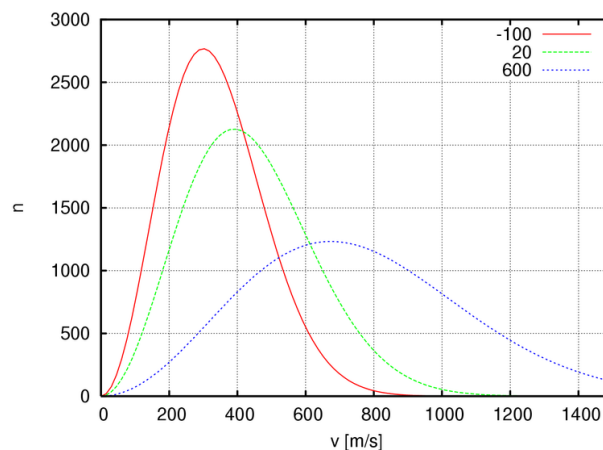
$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

Signification mathématique :

Dans ce gaz, la probabilité $d\mathcal{P}$ qu'une particule tirée au hasard est une vitesse de norme comprise entre v et $v + dv$ vaut :

$$d\mathcal{P} = f(v) dv$$

$f(v)$ a l'allure d'une courbe en cloche :



Remarque : $1 = \int_0^{+\infty} f(v) dv$ car il s'agit d'une probabilité

Remarque HP :

$$d\mathcal{P}(\vec{v}) = g(\vec{v}) \cdot dv \cdot v d\theta \cdot v \sin(\theta) d\varphi$$

Déterminons l'expression de $g(\vec{v})$ d'un **gaz parfait monoatomique homogène et isotrope**.

Hypothèses :

- **Gaz parfait** : les particules sont ponctuelles et n'interagissent pas entre elles.
- **Monoatomique** : les particules sont des atomes.
- Le gaz est **homogène** $\Rightarrow g(\vec{v})$ est la même en tout point de l'espace.
- Le gaz est **isotrope** $\Rightarrow g(\vec{v})$ est la même selon toutes les directions de l'espace $\Rightarrow g(v)$ ne dépend que de la norme de \vec{v} .
- La loi de distribution des vitesses résulte d'un **processus d'équilibre thermique**.

$$g(v) \propto \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{cin}}{\mathcal{E}_{th}} \right) \propto \exp\left(-\frac{mv^2/2}{k_B T} \right)$$

On admet que la seule possibilité est la fonction :

$$g(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

- o La probabilité que la norme de \vec{v} soit comprise entre 0 et $+\infty$ doit valoir 1.

$$1 = \int_0^{+\infty} g(v) \cdot 4\pi v^2 dv \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \int_0^{+\infty} g(v) \cdot 4\pi v^2 dv$$

II.2 - Équation d'état des gaz parfaits

a) Température cinétique

On considère toujours un gaz parfait monoatomique.

Définition :

On appelle **vitesse quadratique moyenne** d'une particule la quantité : $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Or,

$$\langle v^2 \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} v^2 \cdot d\mathcal{P}(v) = \int_0^{+\infty} v^2 \cdot f(v) dv = 3 \frac{k_B T}{m}$$

On en déduit l'énergie cinétique moyenne d'une particule :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \Rightarrow \langle \mathcal{E}_c \rangle_{GP} = \frac{1}{2} m (v^*)^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

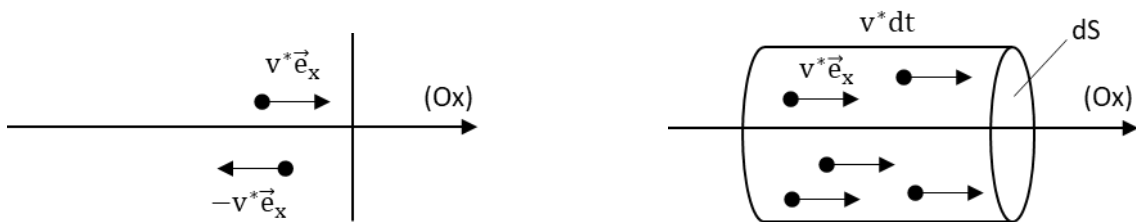
Remarque :

Cette relation fait le lien entre une variable microscopique v^* et une variable macroscopique T . Cette température s'appelle la **température cinétique**.

b) Pression cinétique (HP)

Cette partie n'est pas à savoir refaire.

On considère une particule qui se déplace à la vitesse $v^* \vec{u}_x$ et qui rebondit élastiquement (sans perdre d'énergie) sur une paroi verticale.



La variation de quantité de mouvement au cours du choc vaut :

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = -2mv^* \vec{u}_x$$

Soit une paroi de surface S . Le nombre de particules qui heurtent la paroi durant un temps dt vaut :

$$dN = \frac{n^*}{6} \underbrace{v^* S dt}_{\text{Volume du cylindre}}$$

Isotropie des vitesses : seul 1/3 des particules se déplacent selon l'axe (Ox) et seulement 1/2 de ces atomes se déplacent dans la direction des x croissants. D'où le facteur 1/6.

Le PFD appliqué à l'ensemble des atomes donne :

$$dN \cdot \frac{\Delta \vec{p}}{dt} = \vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particules}} = -\vec{F}_{\text{particules} \rightarrow \text{paroi}}$$

Or, par définition de la force de pression :

$$\vec{F}_{\text{particules} \rightarrow \text{paroi}} = P \cdot S \vec{u}_x$$

On en déduit :

$$\frac{n^*}{6} v^* S dt \cdot \frac{-2mv^* \vec{u}_x}{dt} = -P \cdot S \vec{u}_x \Rightarrow \boxed{P = \frac{1}{3} mn^* (v^*)^2}$$

Remarque :

Cette relation fait le lien entre une variable microscopique v^* et une variable macroscopique P . Cette pression s'appelle la **pression cinétique**.

c) Équation d'état

On combine les deux résultats.

$$(v^*)^2 = 3 \frac{k_B T}{m} = \frac{3P}{mn^*} \Rightarrow P = n^* k_B T = \frac{N}{V} k_B T \Rightarrow \boxed{PV = Nk_B T = nRT \quad \text{avec : } k_B = \frac{R}{N_a}}$$

II.3 - Volumes molaire et massique

Ordres de grandeur à connaître.

o Volume molaire

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

Il ne dépend donc pas de la nature du gaz. Sous la pression atmosphérique (1 bar) à 273 K (0 °C), on a :

$$\boxed{V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

o Volume massique

$$\boxed{v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} = \frac{RT}{PM}}$$

Il dépend de la masse molaire du gaz.

Masse volumique d'un air sec : $\rho = 1,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Volume massique de l'air sec : $v = 0,77 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$

II.4 - Équilibre thermodynamique

a) Équilibre thermique

Un système soumis en contact avec un thermostat à la température T_0 est en **équilibre thermique** avec ce dernier lorsque $T_{\text{sys.}} = T_0$. L'équilibre thermique est long à obtenir.

Pour obtenir un équilibre thermique, il faut donc :

- o Que les parois ne soient pas calorifugées.
- o Attendre suffisamment longtemps pour que l'équilibre se fasse.

b) Équilibre mécanique

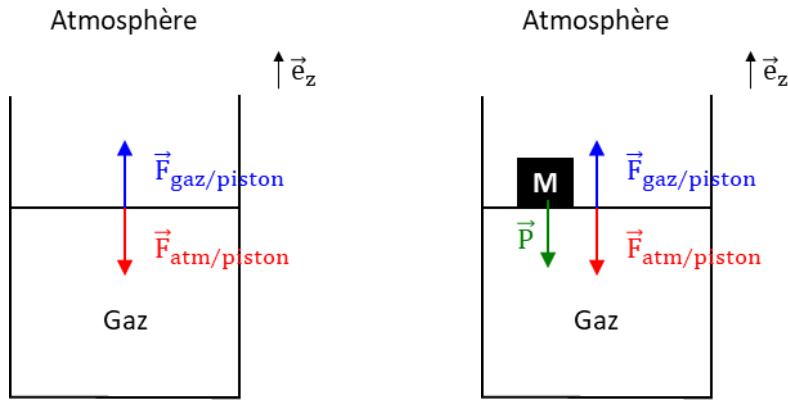
Soit un gaz dans une enceinte avec un piston (sans masse) libre de se déplacer verticalement.

Bilan des forces sur le piston :

- o Force de pression du gaz sur le piston.
- o Force de pression de l'atmosphère sur le piston.

Le PFD à l'équilibre donne :

$$m_{\text{piston}} \vec{a} = \vec{0} = \vec{F}_{\text{atm/piston}} + \vec{F}_{\text{gaz/piston}}$$



On projette sur l'axe (Oz),

$$0 = -P_{\text{atm}}S + P_{\text{gaz}}S \Rightarrow \boxed{P_{\text{gaz}} = P_{\text{atm}}}$$

Même expérience, avec une masse M posée sur le piston.

Le PFD à l'équilibre donne :

$$\vec{0} = \vec{P} + \vec{F}_{\text{atm/piston}} + \vec{F}_{\text{gaz/piston}} \Rightarrow 0 = -mg - P_{\text{atm}}S + P_{\text{gaz}}S \Rightarrow \boxed{P_{\text{int}} = P_0 + \frac{Mg}{S} = P_{\text{ext}}}$$

Propriété :

Un système soumis uniquement à des forces de pression est en **équilibre mécanique** avec l'extérieur lorsque ses parois sont immobiles. Dans ce cas on a $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$. Sinon, bien tenir compte des autres forces.

Cet équilibre est généralement **très rapide** à atteindre. Sauf indication du contraire, on supposera que l'équilibre mécanique est toujours atteint.

II.5 - Description d'un gaz réel

Un **diagramme de Clapeyron** est un diagramme (P,v) (pression en fonction du volume massique).

Allure d'une isotherme :

$$PV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow \boxed{P = \frac{RT}{M} \times \frac{1}{v}}$$

Propriété :

Dans un diagramme de Clapeyron, l'**isotherme** d'un GP est représenté par une **branche d'hyperbole**.

En pratique, le comportement d'un gaz réel dévie de celui d'un GP pour les fortes pressions ($P \gtrsim 10$ bar)

Un **diagramme d'Amagat** est un diagramme (PV, P) (pression × volume en fonction de la pression).

Allure d'une isotherme :

$$PV = nRT = \text{cte}$$

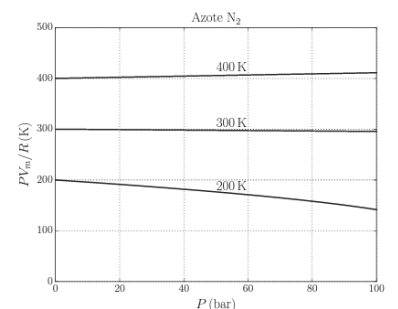
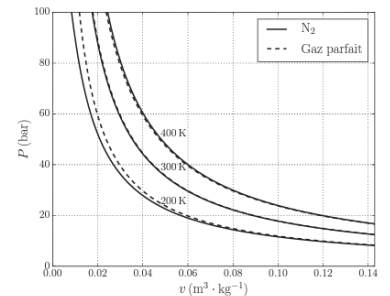
Propriété :

Dans un diagramme d'Amagat, l'isotherme d'un GP est une constante qui ne dépend que de la quantité de matière. Même constat pour le gaz réel.

Remarque HP :

Pour décrire un gaz réel, on utilisera souvent l'**équation d'état du gaz de Van der Waals** (formule HP) :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{avec : } a, b > 0$$



Interprétation des termes correctifs :

$$P_{GP} = P + \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow \boxed{P = P_{GP} - \frac{an^2}{V^2} < P_{GP}} \quad V_{GP} = V - nb \Rightarrow \boxed{V = V_{GP} + nb > V_{GP}}$$

Le volume supplémentaire correspond à la somme des volumes propres de chaque particule (particules ponctuelles dans l'approximation du GP).

La diminution de la pression correspond à l'asymétrie des forces d'interactions intermoléculaires proche d'une paroi.

III - Modèle de la phase condensée idéale

III.1 - Description du modèle

Définition :

Une **phase condensée indilatable et incompressible** (PCII) est un système dont le volume est constant et ne dépend ni de la pression ni de la température.

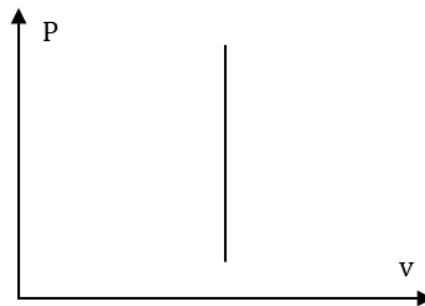
L'équation d'état d'une PCII est donc :

$$\boxed{V_m = \frac{V}{n} = \text{cte}} \quad \forall T, P$$

Dans un diagramme de Clapeyron :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V}{nM} = \frac{V_m}{M}$$

Toutes les isothermes sont confondues. Il s'agit d'une droite verticale.



Ordres de grandeur :

Eau liquide : $\rho = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ $v = 1/\rho = 1,0 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ $V_m = 18 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

III.2 - Description d'un liquide réel

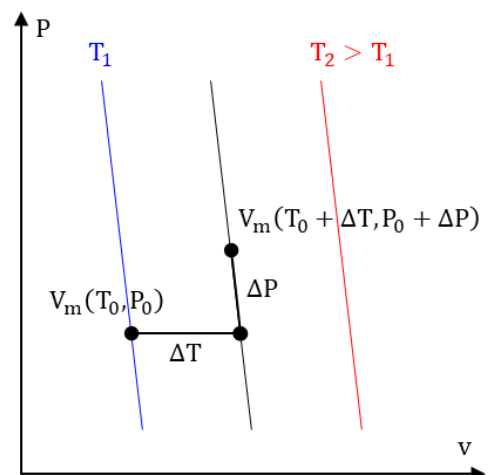
Pour un gaz réel, on observe le graphe suivant. On en déduit donc :

$$V(T_0 + dT, P + dP) = V(T_0, P_0) + dV \\ = V(T_0, P_0)[1 + \alpha dT - \chi_T dP]$$

Mathématiquement (HP) :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \text{coefficient de dilatation isobare}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \sim 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \quad \text{coefficient de compressibilité isotherme}$$



Conclusion :

Dans un diagramme de Clapeyron, la compressibilité d'un système est liée à la pente de l'isotherme. Une pente très élevée (en valeur absolue) correspond à un système peu compressible.

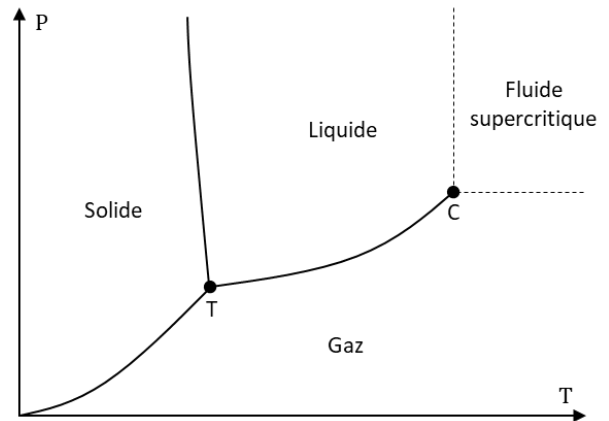
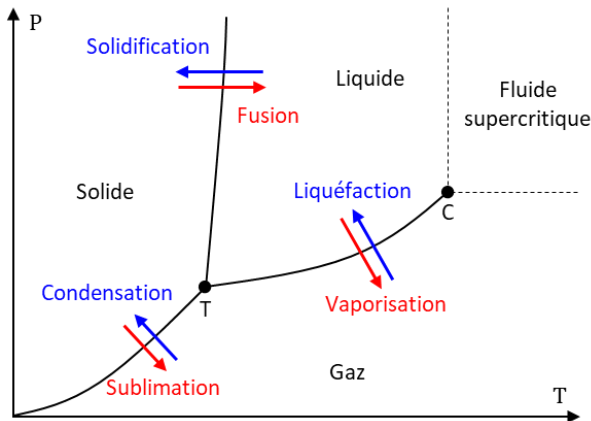
L'isotherme d'un liquide est donc bien plus verticale que l'isotherme d'un gaz.

IV - Corps pur diphasé

IV.1 - Diagramme de phases

Un diagramme (P,T) d'un corps pur représente l'état physique d'un corps pur en fonction de sa pression et de sa température.

Remarque : dans le cas de l'eau, la pente S/L est négative.



Ce graphique nous montre qu'il existe :

- 3 **zones** de stabilité : solide, liquide, gazeux.
- 3 **courbes d'équilibre** entre deux phases \Rightarrow dans un équilibre diphasique, le choix d'une valeur de T impose celle de P et vice versa.

Dans le cas d'un équilibre L/V, une pression s'appelle la **pression à saturation** : $P_{sat}(T)$.

- 1 **point triple** où les trois phases gaz, liquide et solide coexistent \Rightarrow T et P sont imposées.

Application :

Une masse $m = 100$ g d'eau liquide est introduite dans une enceinte de volume V , initialement vide, maintenue à $T = 423$ K. Déterminer la nature de la ou des phase(s) en présence à l'équilibre pour $V = V_1 = 50$ L et $V = V_2 = 1$ L.

Données :

- $P_{sat}(423 \text{ K}) = 4,8$ bar P_{sat} de l'eau
- $v_L(423 \text{ K}) = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ Volume massique de l'eau liquide
- $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ Masse molaire de l'eau

Correction :

On raisonne par test et validation d'hypothèse.

- Hypothèse 1 : l'eau est uniquement sous forme liquide

Volume occupé par l'eau :

$$V_L = m v_L = 0,1 \times 1,09 \cdot 10^{-3} = \boxed{0,109 \text{ L} < V_1 \text{ et } V_2}$$

L'eau ne peut pas coexister avec du vide. Cette hypothèse est impossible dans les deux cas.

- Hypothèse 2 : l'eau est uniquement sous forme vapeur

La pression vaut :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} \Rightarrow \boxed{P_1 = 3,9 \text{ bar} < P_{sat}} \text{ et } \boxed{P_2 = 195 \text{ bar} > P_{sat}}$$

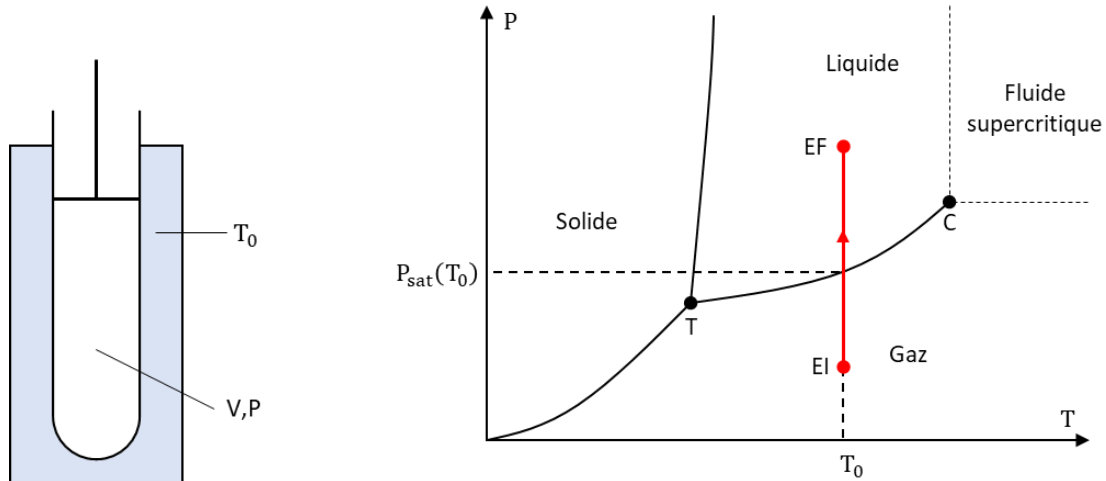
L'hypothèse est validée pour V_1 car $P < P_{sat}$ mais rejetée pour V_2 .

Conclusion :

- $V_1 \rightarrow$ vapeur d'eau uniquement.
- $V_2 \rightarrow$ mélange liquide/vapeur. Quelle masse d'eau se trouve sous forme vapeur ?

IV.2 - Équilibre liquide - vapeur

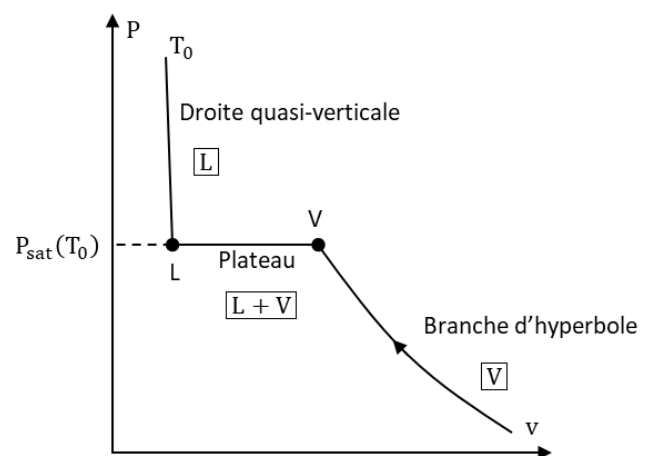
On réalise une compression isotherme (T constant) de vapeur d'eau.



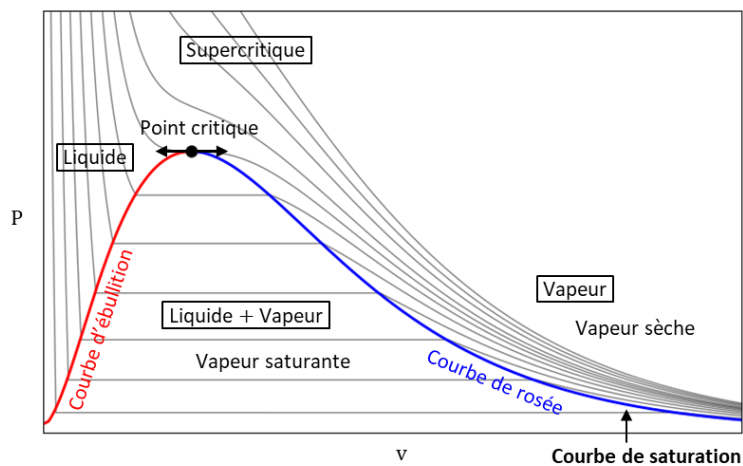
On trace le résultat dans un diagramme de Clapeyron. On observe un plateau à la pression de vapeur saturante.

Propriété :

Une transition de phase à température constante se fait à pression constante.



On peut recommencer l'expérience en changeant de température. On obtient alors un réseau d'isothermes.



IV.3 - Composition d'un système diphasique

Objectif : décrire entièrement un système diphasique \Rightarrow préciser la proportion massique du corps pur dans chacune des phases.

Définition :

Soit un mélange L/V. On appelle **titre massique** en vapeur la **fraction massique** de la phase vapeur. Par définition :

$$x_{\text{vap}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{masse du CP sous forme gazeuse}}{\text{masse totale du CP (Liq+Vap)}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{tot}}}$$

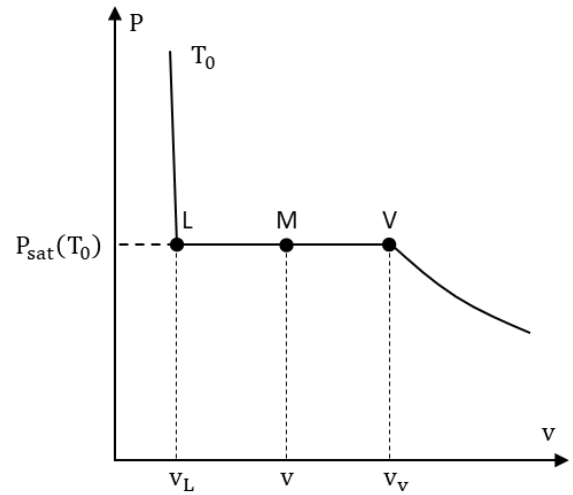
Théorème des moments chimiques

Soit un équilibre L/V. Le titre massique en vapeur vaut :

$$x_{\text{vap}} = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L}$$

Avec :

- v le volume massique du système au point M ;
- v_L le volume massique de la phase liquide (point L) ;
- v_V le volume massique de la phase vapeur (point V) ;
- v_{vap} le volume massique de la phase vapeur.



Démonstration :

$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{tot}}}{v m_{\text{tot}}} &= \frac{V_{\text{vap}}}{v_v m_{\text{vap}}} + \frac{V_{\text{Liq}}}{v_L m_{\text{Liq}}} \\ \Rightarrow v_M m_{\text{tot}} &= v_v m_{\text{vap}} + v_L m_{\text{Liq}} \\ \Rightarrow v_M &= v_v \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{tot}}} + v_L \frac{m_{\text{tot}} - m_{\text{vap}}}{m_{\text{tot}}} \\ \Rightarrow v_M &= v_v x_{\text{vap}} + v_L (1 - x_{\text{vap}}) \\ \Rightarrow x_{\text{vap}} &= \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L} \end{aligned}$$

Application : fin de l'exercice du V.1

Déterminons le titre massique en vapeur dans le cas où $V_2 = 1$ L.

Théorème des moments :

$$x_{\text{vap}} = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L}$$

Avec :

$$v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad v_M = \frac{V_2}{m_{\text{tot}}} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad v_V = \frac{V_{\text{vap}}}{m_{\text{vap}}} = \frac{RT}{MP_{\text{sat}}} = 407 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

On en déduit :

$$x_{\text{vap}} = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L} = 0,02 = 2 \%$$