

CTE – Chapitre A

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

I - Système thermodynamique

I.1 - Échelles de description

La matière est un ensemble constitué de très nombreuses entités microscopiques (atomes, ions, molécules,...).

Structure de la matière

Il existe plusieurs états d'aggrégation de la matière, ou états physiques (cf Ch CTM-A), parmi lesquels :

- état solide : le système possède une forme propre, les entités microscopiques occupent une position moyenne fixe et sont sujettes à des vibrations de faible amplitude par rapport à celle-ci. Les interactions entre les entités sont fortes, au moins à faible distance.
- état fluide (liquide ou gaz) : le système n'a pas de forme propre, il occupe tout l'espace disponible (gaz) ou un certain volume quasi fixe (liquide). Les entités peuvent se déplacer quasiment librement à l'intérieur du système, mais subissent de nombreux chocs lors de ce mouvement. On définit

Définition : Libre parcours moyen ℓ

Distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs. On notera les ordres de grandeurs suivants :

- pour un liquide : $\ell \approx 1 \text{ nm}$;
- pour un gaz : $\ell \approx 0,1 \mu\text{m}$.

Échelle microscopique

L'échelle microscopique correspond à celle des entités elles-mêmes. Chaque molécule est décrite individuellement, ce qui nécessite au minimum, en assimilant une molécule à un point matériel, 3 paramètres de position et 3 paramètres de vitesse.

Pour des populations très grandes de ces entités microscopiques, la description exhaustive de l'état du système devient impossible.

Par exemple, pour décrire le seul état cinématique d'un système constitué d'une mole d'atomes supposés ponctuels, en ne conservant que les trois coordonnées de position et les trois composantes de la vitesse pour chaque entité, il faudrait être capables de donner $6N_A \approx 4 \cdot 10^{24}$ grandeurs.

Échelle macroscopique

L'échelle macroscopique correspond à celle des objets étudiés dans une situation concrète. Le système étudié contient alors un très grand nombre d'entités (plusieurs moles en général), qu'il n'est plus possible de considérer de façon individuelle. On adoptera alors une description **continue** de la matière et, plutôt que de décrire exhaustivement l'état du système, *on préfère alors décrire le système par des moyennes* et des fluctuations autour de ces moyennes.

Par exemple, pour décrire l'état cinématique d'un système constitué d'une mole d'atomes supposés ponctuels, on peut donner une moyenne des positions (barycentre) et des vitesses, ce qui réduit considérablement le nombre de grandeurs descriptives.

Échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique est une échelle intermédiaire entre les deux précédentes, microscopique et macroscopique. À cette échelle, la matière peut être décrite comme à l'échelle macroscopique, de façon continue et avec des moyennes, mais avec des variations plus élevées autour de ces moyennes.

Exemple de problème

On considère un gaz, système constitué de N entités microscopiques. Pour simplifier le problème, on considère que le gaz est de forme cubique de côté ℓ . On sépare fictivement le gaz en deux parties égales : la gauche et la droite. À chaque instant, on suppose qu'on peut mesurer le nombre d'entités qui sont à gauche ($n_g(t)$) ou à droite ($n_d(t)$) du gaz.

Bien entendu, on sait qu'en moyenne, on a $\langle n_g \rangle = \langle n_d \rangle = \frac{N}{2}$. En revanche, du fait de la mobilité des entités microscopiques qui constituent le gaz, chaque mesure peut donner des valeurs de n_g et n_d sensiblement différentes de la valeur moyenne.

La question est : quelle erreur commettrait-on si on décidait que le résultat d'une mesure est toujours égal à $\frac{N}{2}$?

Réponse : cela dépend de l'échelle à laquelle on mène l'étude.

Pour comprendre cette notion d'échelle, on commence par modéliser le système étudié. On suppose que le modèle du gaz parfait s'applique à notre gaz. On a alors deux relations :

- $pV = nRT$ où p est la pression du gaz, V est le volume de l'enceinte, n la quantité de matière du gaz, R la constante des gaz parfaits et T la température en kelvin.
- $V = (\ell)^3$ puisqu'on a supposé que la forme du gaz était cubique de côté ℓ .

On en déduit (avec $n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$) que

$$\ell = \left(\frac{NRT}{\mathcal{N}_A p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{où } \ell \text{ est la taille caractéristique du gaz}$$

D'autre part, le problème de la répartition statistique d'entités dans deux sous-espaces est bien décrit par une loi binomiale. La loi binomiale prévoit que les fluctuations autour de la moyenne sont de l'ordre de grandeur de $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Pour simplifier, on considérera qu'il s'agit aussi de l'ordre de grandeur de l'erreur qu'on commet en identifiant la valeur d'une mesure à la moyenne $\frac{N}{2}$.

On résume dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus pour différentes valeurs de N , avec $p = 1 \text{ bar}$ et $t = 20^\circ \text{C}$:

Population (N)	Fluctuations des mesures ($\frac{1}{\sqrt{N}}$)	Description par la moyenne
100	$1,0 \cdot 10^{-1} = 10 \%$	Inadmissible , trop imprécise
$1,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^{-3} = 0,1 \%$	Possible , sous réserve
$1,0 \cdot 10^9$	$3,2 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-3} \%$	Très bonne
$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{-6} = 1 \cdot 10^{-4} \%$	Très bonne
$1,0 \cdot 10^{21}$	$3,2 \cdot 10^{-11} = 3,2 \cdot 10^{-9} \%$	Excellente
\mathcal{N}_A	$1,3 \cdot 10^{-12} = 1,3 \cdot 10^{-10} \%$	Excellente

On appelle **échelle macroscopique**, l'échelle à laquelle il est possible de décrire les résultats de mesure par leur moyenne, sans aucune réserve.

On appelle **échelle microscopique**, l'échelle à laquelle il n'est pas possible de décrire les résultats de mesure par leur moyenne, car l'erreur est trop importante.

Entre ces deux échelles, il existe une échelle intermédiaire, appelée **échelle mésoscopique**, pour laquelle il est possible de décrire les résultats de mesure par leur moyenne si on accepte une erreur ou qu'on prend des précautions dans l'interprétation de la mesure.

Pour comprendre ce que signifient ces échelles en termes de taille du système, on calcule ℓ dans les différents cas :

Échelle	Population (N)	Taille du système (ℓ)
Microscopique	100	$1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$
	$1,0 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$
Mésoscopique	$1,0 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
	$1,0 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Macroscopique	$1,0 \cdot 10^{21}$	$3,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
	\mathcal{N}_A	$2,9 \cdot 10^{-1} \text{ m}$

Échelle thermodynamique

On retient de cet exemple que, pour des systèmes usuels dont la taille est de l'ordre de :

- la dizaine de nanomètres (systèmes microscopiques), il n'est pas possible d'appliquer directement les résultats du cours de thermodynamique ;
- quelques micromètres (systèmes mésoscopiques), les résultats de la thermodynamique peuvent s'appliquer sous réserve de prendre des précautions (multiplier les mesures, rester vigilant sur la précision des résultats, etc.) ;
- quelques centimètres ou décimètres (systèmes macroscopiques), les résultats sont pleinement applicables sans réserve.

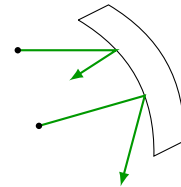
Définition : Échelle thermodynamique

C'est une échelle à laquelle la description d'un système par des moyennes est acceptable. Il s'agit donc de l'échelle macroscopique ou, sous réserve, de l'échelle mésoscopique.

1.2 - La pression

a - Modèle microscopique : théorie cinétique des gaz

À l'échelle microscopique, la pression résulte des **chocs entre les particules et les parois** du récipient. La force exercée par une particule lors d'un choc varie en fonction du temps et de la position du point de contact : elle est donc extrêmement fluctuante.



b - Modèle thermodynamique

À l'échelle macroscopique (et mésoscopique sous réserve), on adopte un modèle plus simple : la force exercée par le fluide sur la paroi est supposée :

- **constante** ;
- **perpendiculaire** à la surface, orientée vers l'extérieur ;
- **proportionnelle** à la surface considérée.

On définit ainsi la pression p , grandeur scalaire intensive, telle que :

Loi : Définition de la pression



où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface dS , orienté vers l'extérieur du système, et $d\vec{F}$ est la force de pression exercée par le fluide sur l'élément de surface dS .

Unités et ordres de grandeur :

- Unité SI : N m^{-2} ou **Pascal** (Pa).
- Unité usuelle : le **bar**, avec $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- On utilise aussi l'**atmosphère** : $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$.

I.3 - La température

a - Modèle microscopique : théorie cinétique des gaz

À l'échelle microscopique, chaque particule se déplace, tourne et vibre. Elle possède ainsi une **énergie cinétique propre** qui dépend du temps et de la nature de ses mouvements.

b - Modèle thermodynamique

À l'échelle macroscopique, la **température** est une **grandeur thermodynamique** liée à l'**agitation thermique** des molécules. Elle est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des entités microscopiques.

Cas du gaz parfait monoatomique Pour une molécule monoatomique, assimilée à un point matériel, l'énergie cinétique est uniquement due à la translation et vaut $E_c = \frac{1}{2}mv^2$. On admet le résultat fondamental suivant :

Loi : Lien entre température et énergie cinétique moyenne

$$E_c = \frac{3}{2} N k_B T$$

où $k_B = \frac{R}{N_A}$ est la **constante de Boltzmann** et T la température en kelvin.

On définit également la **vitesse quadratique moyenne** $v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Attention : $\langle v^2 \rangle \neq \langle v \rangle^2$ en général.

Unités de température

- L'unité SI est le **kelvin** (K). C'est l'unité à utiliser dans toutes les formules physiques.
- En pratique, on utilise aussi les **degrés Celsius** ($^{\circ}\text{C}$), reliés au kelvin par :

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$$

Application : Vitesse quadratique moyenne

Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène O_2 dans l'air à 25°C .

Données : $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g mol}^{-1}$.

I.4 - Définition d'un système thermodynamique

Définition : Système thermodynamique

Un **système thermodynamique** est une partie de l'univers délimitée par une surface fermée, réelle ou fictive, appelée **surface de contrôle**.

- Le **système** est l'ensemble des entités à l'intérieur de la surface de contrôle.
- L'**extérieur** (milieu extérieur) est le reste de l'univers.

Exemples :

- Air dans un ballon : la surface de contrôle est la surface réelle du ballon.
- Eau dans une casserole ouverte : la surface de contrôle est en partie fictive (ouverte vers le haut).

Vocabulaire : types de systèmes

Selon la nature des échanges possibles entre le système et l'extérieur, on distingue :

- **Système ouvert** : échanges de matière **et** d'énergie possibles avec l'extérieur.
Ex : glaçon dans un verre d'eau (échange de matière par fusion).
- **Système fermé** : **pas** d'échange de matière, mais échange d'énergie possible.
Ex : eau dans une bouteille fermée.
- **Système isolé** : **aucun** échange avec l'extérieur (ni matière, ni énergie).
Ex : café dans un thermos (idéalement).

Convention d'échange

Pour comptabiliser les échanges de grandeurs entre le système et l'extérieur, on adopte la convention algébrique suivante :

Méthode : Convention d'échange

On compte **positivement** tout ce qui **entre** dans le système, et **négativement** tout ce qui **sort**.
Pour une grandeur X quelconque :

$$X_{\text{éch}} = X_{\text{entrant}} - X_{\text{sortant}}$$

Le bilan de X pour le système s'écrit :

$$\Delta X = X_{\text{éch}} + X_{\text{créé}}$$

où $X_{\text{créé}}$ est la part de X créée (ou annihilée si négative) à l'intérieur du système.

Exemple illustratif : La population d'un pays augmente à la fois par le solde migratoire (échanges avec l'extérieur) et par le solde naturel (naissances moins décès, terme créé).

I.5 - Variables d'état

Définition : Variable d'état (ou paramètre d'état)

Une **variable d'état** est une grandeur macroscopique **mesurable** qui caractérise l'état thermodynamique d'un système à l'équilibre.

Exemples : pression p , température T , volume V , quantité de matière n , masse m , densité ρ ...

On distingue deux grandes catégories de variables d'état :

Définition : Grandeur intensive

Une **grandeur intensive** est :

- définie **localement** (en chaque point du système) ;
- **indépendante** de la quantité de matière ;
- **non additive** : on ne peut pas additionner les intensives de deux sous-systèmes.

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

Définition : Grandeur extensive

Une **grandeur extensive** est :

- définie **globalement** (pour l'ensemble du système) ;
- **proportionnelle** à la quantité de matière ;
- **additive** : la grandeur du système est la somme de celles des sous-systèmes.

Exemples : volume V , masse m , quantité de matière n , énergie...

Remarques :

- *Moyen mnémotechnique* pour savoir si une grandeur est intensive ou extensive : on imagine qu'on prend un système à l'équilibre et qu'on le coupe en deux. Si le paramètre reste identique dans chaque moitié, il est **intensif**; s'il est divisé par 2, il est **extensif**.
- Le rapport de deux grandeurs *extensives* donne une grandeur *intensive* :
 - **grandeur massique** : $x = \frac{X}{m}$ (ex : volume massique $v = V/m$)
 - **grandeur molaire** : $X_m = \frac{X}{n}$ (ex : volume molaire $V_m = V/n$)
 - Par exemple masse molaire : $M = \frac{m}{n}$ et masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$

Application : Intensif ou extensif ?

Classer les grandeurs suivantes comme intensives ou extensives : la pression p , le volume V , la quantité de matière n , la température T , la masse m , la concentration c , l'énergie U , le volume molaire V_m , la masse volumique ρ , l'énergie molaire U_m .

Définition : Grandeur conservative

Une grandeur X est dite **conservative** si :

- elle se conserve **en l'absence d'échange** avec l'extérieur ;
- elle ne peut pas être créée à l'intérieur du système : $X_{\text{créé}} = 0$.

Dans ce cas, le bilan se réduit à : $\Delta X = X_{\text{éch}}$.

Exemples : l'énergie, la charge électrique, la masse (en l'absence de réaction nucléaire).

1.6 - Équation d'état

Définition : Équation d'état

Une **équation d'état** est une relation mathématique entre les variables d'état d'un système à l'équilibre. Elle traduit le fait que toutes les variables d'état ne sont pas indépendantes.

L'état du système est entièrement déterminé par la connaissance de l'ensemble des variables d'état indépendantes.

Cas du gaz parfait

L'**équation d'état du gaz parfait** s'écrit :

Loi : Équation d'état du gaz parfait

$$pV_m = RT$$

où $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

Remarque : Pour un gaz parfait, la donnée de p et T suffit à caractériser complètement l'état du système (pour une quantité de matière fixée) : on obtient alors V_m comme **fonction d'état** :

$$V_m(p, T) = \frac{RT}{p}$$

Cas de la phase condensée incompressible et indilatable (p.c.i.i.)

Une p.c.i.i. est un *modèle* de système thermodynamique dont le volume molaire ne dépend

- ni de la pression (incompressible),

— ni de la température (indilatable).

En première approximation, c'est un modèle satisfaisant pour les phases condensées (liquides et solides). L'équation d'état est alors :

Loi : Équation d'état de la p.c.i.i.

Application : Ordres de grandeur

Calculer le volume molaire V_m de l'air à 20°C et 1 bar en supposant que c'est un gaz parfait, puis comparer avec le volume molaire de l'eau liquide ($\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $M_{\text{eau}} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$).

Annexe : Coefficients thermoélastiques

Pour un système thermodynamique d'équation d'état $V = f(P, T)$, on définit les coefficients suivants :

□ **Coefficient de dilatation isobare** : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \approx \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_P$.

— pour la quasi-totalité des systèmes, le volume augmente lorsque la température augmente : $\alpha \geq 0$;

— pour une p.c.i.i., $\alpha = 0$;

— pour un gaz parfait ($PV = nRT$), $\alpha = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$.

□ **Coefficient de compressibilité isotherme** : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \approx -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_T$.

— pour la quasi-totalité des systèmes, le volume diminue lorsque la pression augmente : $\chi_T \geq 0$;

— pour une p.c.i.i., $\chi_T = 0$;

— pour un gaz parfait ($PV = nRT$), $\chi_T = \left(-\frac{1}{V} \right) \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$.

II - Équilibre thermodynamique

II.1 - Définition

Définition : Équilibre thermodynamique

Un système thermodynamique est à l'**équilibre thermodynamique** si ses variables d'état sont toutes définies en tout point et en chaque instant, **uniformes** (identiques en tout point) et **stationnaires** (constantes dans le temps).

II.2 - Caractérisation de l'équilibre thermodynamique

L'équilibre thermodynamique regroupe trois conditions simultanées :

Propriété : Équilibre thermodynamique

- **Équilibre mécanique** : aucun mouvement macroscopique, la résultante des forces sur chaque élément de volume est nulle : $\sum \vec{F} = \vec{0}$.
- **Équilibre thermique** : la température est définie, uniforme et stationnaire.
- **Équilibre physico-chimique** : la composition du système ne change pas (pas de réaction chimique, pas de transformation physique en cours).

Conséquences pratiques :

- **Équilibre mécanique avec paroi mobile** : les forces de pression s'équilibrent sur la paroi, donc les pressions de part et d'autre sont égales : $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}}$.
- **Équilibre thermique à travers la surface de contrôle** : les températures de part et d'autre sont égales : $T_{\text{int}} = T_{\text{ext}}$.

II.3 - Système hors équilibre et évolution vers l'équilibre

Un système **hors équilibre** échange des grandeurs extensives (matière, énergie) avec l'extérieur, jusqu'à ce que ses grandeurs d'état atteignent leurs valeurs d'équilibre.

Exemple : Un gaz dans un récipient dont une paroi est mobile et soumise à une pression extérieure p_{ext} différente de p_{int} : les forces ne sont pas équilibrées, la paroi se déplace jusqu'à ce que $p_{\text{int}} = p_{\text{ext}}$.

II.4 - Échanges d'énergie

Un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec l'extérieur sous deux formes :

Définition : Travail et transfert thermique

- Le **travail** W est un transfert d'énergie **mécanique**, de façon **ordonnée**, à l'échelle **macroscopique**.
Exemples : travail des forces de pression sur une paroi mobile, travail électrique...
- Le **transfert thermique** (ou chaleur) Q est un transfert d'énergie de façon **désordonnée**, à l'échelle **microscopique**.
Exemples : conduction, convection, rayonnement thermique.

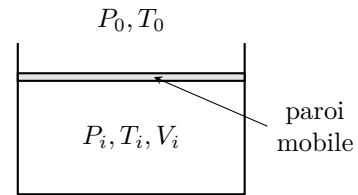
Remarques importantes :

- La distinction entre W et Q est fondamentale : le travail correspond à un transfert organisé (il peut en principe être entièrement récupéré), tandis que le transfert thermique est lié à l'agitation microscopique désordonnée.
- Les grandeurs W et Q décrivent des *transferts* d'énergie entre le système et le milieu extérieur, ce ne sont donc pas des fonctions d'état. Pour marquer cette différence essentielle, les quantités infinitésimales correspondantes ne sont pas notées avec la différentielle usuelle d , mais avec δ : on écrit ainsi δW et δQ . De même, pour des transformations finies, on utilise les notations W et Q , et **jamais** ΔW ou ΔQ .

II.5 - Application : gaz parfait dans un récipient à paroi mobile

Application : Gaz parfait et paroi mobile

On considère un gaz parfait (n moles, état initial P_i, T_i, V_i) contenu dans un récipient cylindrique de section S dont une paroi horizontale est mobile et de masse négligeable. L'extérieur est à la pression P_0 et à la température T_0 .



1. On laisse le système longtemps dans une pièce à T_0, p_0 . Quel est l'état final du système ?
2. On ajoute une masse m sur la paroi mobile. Le système évolue-t-il ? Si oui, quel est l'état final ?
3. On retire la masse m . Mêmes questions qu'en 2.

Conclusion : Les variables d'état ne dépendent que de l'état **actuel** du système, et non de son histoire passée. Ce sont des **fonctions d'état**.

II.6 - Remarque : équilibre thermodynamique local

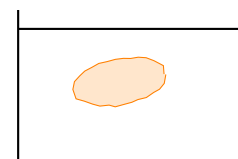
En pratique, certains systèmes ne sont pas globalement à l'équilibre (par exemple, un fluide dans lequel il existe un gradient de pression ou de température), mais peuvent être considérés comme à l'équilibre **localement**, à l'échelle mésoscopique. C'est l'**équilibre thermodynamique local** (ETL) :

- À l'échelle macroscopique globale, le système est **hors équilibre** (les variables varient dans l'espace).
- À l'échelle mésoscopique locale, chaque petit élément de volume est en équilibre.
- L'ETL permet de modéliser des **variations spatiales douces** (gradients faibles).

Exemples : gradient de pression dans un fluide en pesanteur, gradient de température dans une pièce chauffée.

II.7 - Poussée d'Archimède

Considérons un solide (S), immergé dans un fluide. La résultante des forces de pression exercées par le fluide sur le solide (S) est notée $\vec{\Pi}$.



Pour calculer la résultante des forces de pression exercées par le fluide sur (S), on remplace fictivement (S) par le volume de fluide qu'il occupe. Ce volume de fluide fictif est à l'équilibre, soumis à son poids \vec{P}^* et à la résultante des forces de pression du fluide environnant $\vec{\Pi}$:

$$\vec{\Pi} + \vec{P}^* = \vec{0} \implies \vec{\Pi} = -\vec{P}^*$$

Loi : Poussée d'Archimède

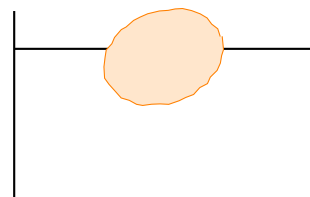
$$\vec{\Pi} = -\vec{P}^* = -\rho_f V^* \vec{g}$$

La poussée d'Archimède est égale et opposée au **pois du volume de fluide déplacé**. Elle est donc verticale et dirigée vers le haut.

Équilibre d'un solide immergé

On considère maintenant un solide (S) de masse m_s qui flotte à la surface d'un fluide de masse volumique ρ_f (on négligera la poussée d'Archimède exercée sur la partie émergée). Le volume total du solide est V , le volume immergé est V^* . Le solide est à l'équilibre, soumis à deux forces :

- son poids $\vec{P} = m_s \vec{g}$, appliqué en G , centre de masse du solide,
- la poussée d'Archimède $\vec{\Pi} = -m^* \vec{g} = -\rho_f V^* \vec{g}$, appliqué en G^* , centre de masse du fluide déplacé.



Conditions d'équilibre :

- Équilibre des forces :

- Équilibre des moments (couple) :

Le centre de poussée G^* (centre de masse du volume déplacé) et le centre de gravité G du solide doivent être alignés verticalement.

Stabilité de l'équilibre

La stabilité de l'équilibre dépend de la position relative de G et G^* :

- G **au-dessus** de G^* : équilibre **instable** (retournement si perturbé).
- G **en dessous** de G^* : équilibre **stable** (retour à l'équilibre après perturbation).

III - Énergie interne d'un système thermodynamique

III.1 - Définition

Motivation Lorsque deux billes de billard s'entrechoquent, l'énergie cinétique macroscopique est conservée (choc élastique). En revanche, lorsqu'on lance une boule de pétanque sur le sol, une partie de son énergie macroscopique semble « disparaître » : en réalité, elle se convertit en agitation microscopique des atomes du sol et de la boule, se manifestant par une légère élévation de température. C'est l'**énergie interne**.

Définition : Énergie interne U

L'**énergie interne** U d'un système est la **somme** :

- des **énergies cinétiques microscopiques** des entités (translation, rotation, vibration) ;
- des **énergies potentielles internes d'interaction** entre les entités (interactions électrostatiques, interactions de Van der Waals...).

L'énergie interne U ne comprend **pas** l'énergie cinétique macroscopique du centre de masse du système, ni son énergie potentielle dans un champ extérieur.

$$U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{int}}$$

Grandeurs associées :

- U s'exprime en joules (J).
- **Énergie interne massique** : $u = \frac{U}{m}$ en J kg^{-1} .
- **Énergie interne molaire** : $U_m = \frac{U}{n}$ en J mol^{-1} .

Énergie totale L'énergie totale d'un système est :

$$E = E_{c,\text{macro}} + E_{p,\text{ext}} + U = E_{m,\text{macro}} + U$$

où $E_{c,\text{macro}}$ est l'énergie cinétique macroscopique et $E_{p,\text{ext}}$ l'énergie potentielle dans les champs extérieurs. Dans le cadre du cours, on se place souvent dans des situations où $E_{c,\text{macro}} = 0$ et $E_{p,\text{ext}} = 0$, si bien que $E = U$.

L'énergie interne est une fonction d'état U dépend de l'état du système, pas de la façon dont cet état a été atteint. Pour un système thermoélastique, en gardant comme paramètres d'état indépendant T et V , on pourra alors écrire

$$U = f(n, T, V) \quad \text{ou} \quad U_m = f(T, V_m)$$

Définition : 1^{re} loi de Joule

Un système vérifie la **première loi de Joule** si son énergie interne molaire U_m ne dépend que de la température T :



III.2 - Capacité thermique à volume constant C_V

Définition : Capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant C_V d'un système est définie par :



- Elle représente l'énergie à fournir au système pour élever sa température de 1 K à volume constant.
- Unité : J K^{-1} .

Grandeurs associées :

- Capacité thermique massique à volume constant : $c_v = \frac{C_V}{m} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$ en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.
- Capacité thermique molaire à volume constant : $C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$ en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Cas de la phase condensée incompressible et indilatable (p.c.i.i.)

Puisque $V_m = \text{cste}$, l'équation d'état ne lie pas U_m à V_m , et on peut écrire $U_m = U_m(T)$. La p.c.i.i. vérifie la première loi de Joule soit $U_m = f(T)$ et ainsi

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} \quad \text{ou encore} \quad c_v = \frac{du}{dT}$$

Cas du gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait monoatomique, chaque molécule possède uniquement une énergie cinétique de translation :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \implies U = n N_A \times \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

Donc $U_m = \frac{3}{2} R T$, un g.p. monoatomique vérifie la première loi de Joule et :

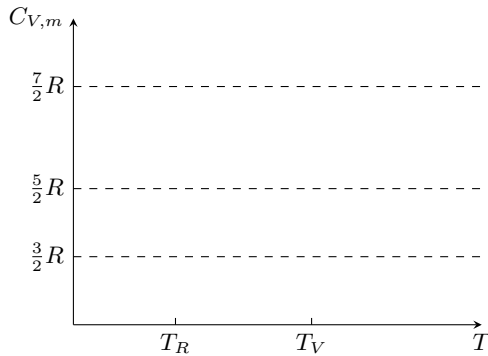
Loi : $C_{V,m}$ du gaz parfait monoatomique

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R \approx 12,5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Cas du gaz parfait polyatomique

Le modèle du gaz parfait repose sur l'hypothèse que les interactions entre molécules sont négligeables. L'énergie interne du système est donc uniquement liée à l'agitation thermique, c'est-à-dire à l'énergie cinétique microscopique des molécules. Elle ne dépend ainsi que de la température : un gaz parfait, même polyatomique, vérifie la première loi de Joule.

Toutefois, contrairement au cas monoatomique, les molécules polyatomiques disposent de degrés de liberté supplémentaires, notamment de rotation et de vibration. Il en résulte que la capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m}(T)$ dépend de la température : c'est une fonction croissante de T , vérifiant $C_{V,m} \geq \frac{3}{2} R$.

Cas du gaz parfait diatomique

Exemples :

— Pour O_2 , $T_R \approx 2 \text{ K}$ et $T_V \approx 2,2 \cdot 10^3 \text{ K}$.

— Pour N_2 , $T_R \approx 3 \text{ K}$ et $T_V \approx 3,4 \cdot 10^3 \text{ K}$.

Pour la majorité des gaz parfaits diatomiques (O_2 , N_2 , air, ...), à température ambiante, seules la translation et la rotation sont actives, donc

$$C_{V,m} \approx \frac{5}{2}R.$$

Système suivant la 1^{re} loi de Joule

Pour un système vérifiant la première loi de Joule :

$$C_V = \frac{dU}{dT} \implies dU = C_V dT \implies \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT$$

Si $C_V = \text{cste}$ (ce qu'on suppose souvent en première approximation) :

$$\boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$

Remarque : la calorie (cal) est une unité d'énergie qui ne fait pas partie du SI mais qui est encore très utilisée en thermique (et en nutrition!). Par définition, c'est la quantité d'énergie nécessaire pour élever la température de 1 gramme d'eau de 1°C (plus précisément de $14,5^\circ\text{C}$ à $14,5^\circ\text{C}$, à pression atmosphérique normale).

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}.$$

On définit également la kilocalorie (kcal, ou grande calorie), $1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$, qui est donc la quantité d'énergie nécessaire pour élever la température de 1 kg d'eau de 1°C .

IV - Corps pur diphasé

IV.1 - Définitions

Définition : Phase

Une **phase** est une partie homogène d'un système dans laquelle les grandeurs intensives sont uniformes. On parle de phase solide, liquide ou gazeuse (vapeur).

Définition : Corps pur diphasé

Un **corps pur diphasé** est un système constitué d'un seul corps chimique pur présent sous **deux phases distinctes**. Au moins une grandeur intensive est discontinue à la frontière entre les deux phases.

Exemple courant : eau liquide en équilibre avec sa vapeur (cocotte-minute).

IV.2 - Variance d'un système

Définition : Variance

La **variance** \mathcal{V} d'un système est le nombre **minimal** de paramètres intensifs indépendants qu'il faut connaître pour déterminer complètement l'état du système. C'est aussi le nombre de *degrés de liberté* du système.

Un **Système thermo-élastique** est un système pour lequel les paramètres intensifs pertinents sont p , T et $\{V_{m,i}\}$ pour chaque phase i .

Corps pur monophasé

Les paramètres intensifs sont P , T , V_m .

L'équation d'état (gaz parfait : $PV_m = RT$; p.c.i.i. : $V_m = \text{cste}$) lie ces trois grandeurs. Il reste donc $\boxed{\mathcal{V} = 2}$ paramètres indépendants : fixer par exemple P et T suffit à caractériser l'état.

Corps pur monophasé

Exemple de l'eau liquide + vapeur

Chaque phase a ses propres paramètres p_ℓ , T_ℓ , $V_{m,\ell}$ et p_g , T_g , $V_{m,g}$.

Après avoir tenu compte de toutes les contraintes, il reste $\mathcal{V} = 1$: fixer p (ou T) suffit à caractériser l'état intensif du système diphasé.

Propriété : Variance d'un corps pur

- Corps pur **monophasé** : $\mathcal{V} = 2$ (fixer p et T détermine l'état).
- Corps pur **diphasé** : $\mathcal{V} = 1$ (fixer p ou T détermine l'état).
- Corps pur **triphasé** (point triple) : $\mathcal{V} = 0$ (état fixé sans paramètre libre).

Remarque hors programme : La **règle de Gibbs** généralise ce résultat à un mélange de C corps chimiques en φ phases : $\mathcal{V} = C + 2 - \varphi$.

IV.3 - Représentation des états d'équilibre

a - Diagramme de phase

Un **diagramme de phase** est une représentation graphique de l'état physique d'un système en fonction de ses variables d'état. Pour un corps pur, les variables sont p , T et V_m : on a une représentation 3D (figure 1.1).

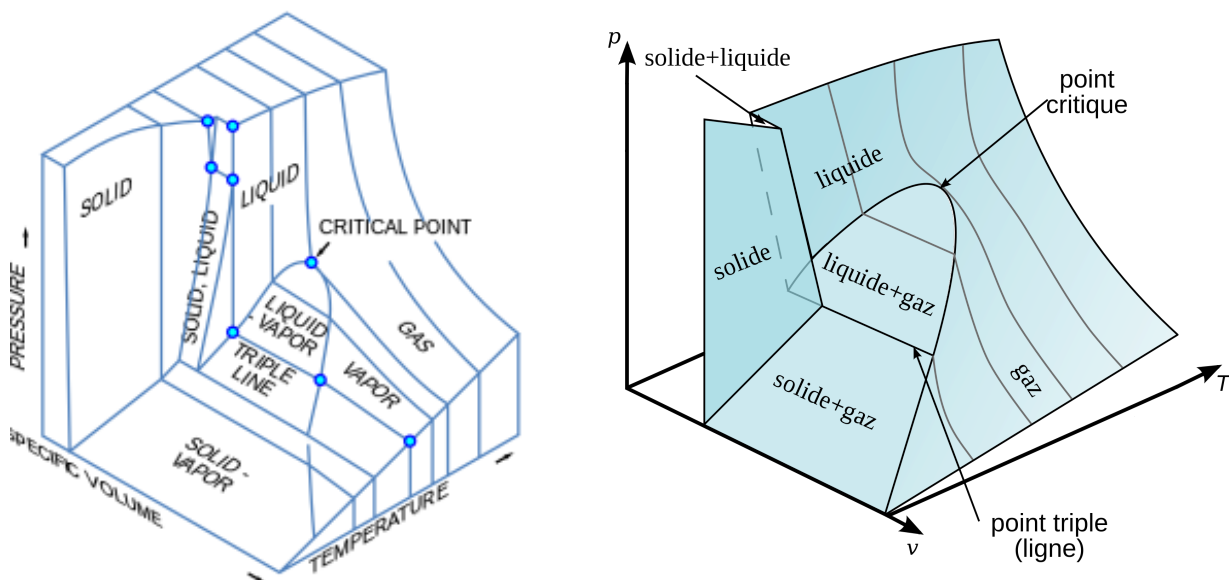
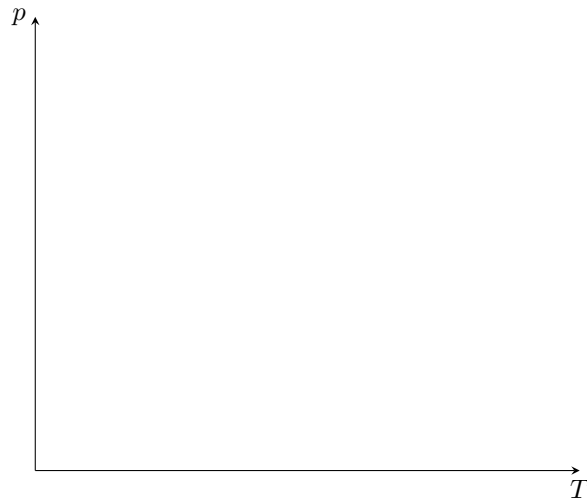


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase pour un corps pur. À gauche : comportement classique des corps purs. À droite : Cas de l'eau

En pratique, cette représentation 3D est peu lisible, on utilise préférentiellement des projection 2D dans un plan (par exemple (p, T) , (p, v) ,...).

b - Diagramme (p, T)

Le diagramme (p, T) est la représentation la plus intuitive pour repérer les domaines de stabilité des phases.



- Les **domaines** (solide, liquide, gaz) correspondent aux zones où $\mathcal{V} = 2$: l'état est régi par deux paramètres indépendants.
- Les **courbes** (fusion, vaporisation, sublimation) correspondent aux coexistences entre deux phases : $\mathcal{V} = 1$, une seule variable suffit.
- Le **point triple** est l'unique point où les trois phases coexistent : $\mathcal{V} = 0$.
- Le **point critique** est le point au-delà duquel la distinction liquide/gaz disparaît : on parle de fluide supercritique.

Application : Vaporisation de l'eau

On place un verre d'eau dans une cloche à vide et on abaisse progressivement la pression :
<https://www.youtube.com/watch?v=B54WjmaBtgE>

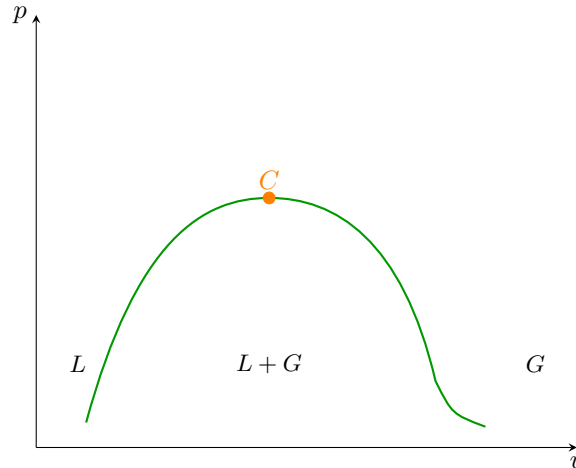
Définition : Pression de vapeur saturante $p_{vs}(T)$

La pression de vapeur saturante $p_{vs}(T)$ est la pression à laquelle, pour une température T donnée, la phase liquide et la phase gazeuse coexistent à l'équilibre.

- Si $p > p_{vs}(T)$: le corps est à l'état **liquide**.
- Si $p < p_{vs}(T)$: le corps est à l'état **gazeux**.
- Si $p = p_{vs}(T)$: **coexistence** liquide + gaz.

c - Diagramme de Clapeyron (p, v)

Le diagramme de Clapeyron représente la pression p en fonction du volume massique v (ou molaire V_m). On y trace les **isothermes d'Andrews** : courbes à température constante. Ils sont généralement utilisés pour étudier l'équilibre {liquide + vapeur} d'un corps pur :



On distingue trois types d'isothermes selon la température :

1. Isotherme subcritique ($T < T_c$) :

- Avant le point E (**point d'ébullition**) : **liquide pur**, $\mathcal{V} = 2$, p varie. Le modèle de la p.c.i.i. indique $v \approx \text{cste}$, la courbe est quasiment verticale.
- En E : apparition de la **première bulle de gaz**.
- Entre E et R (**point de rosée**) : **mélange liquide + gaz**, $\mathcal{V} = 1$, $p = p_{vs}(T) = \text{constante}$: l'isotherme est un **palier horizontal**.
- En R : disparition de la **dernière goutte de liquide**.
- Après R : **gaz (vapeur sèche)**, $\mathcal{V} = 2$, p varie. Le modèle du gaz parfait donne $p = \frac{RT}{Mv}$, la courbe a l'allure d'une branche d'hyperbole.

La courbe reliant les $\{E(T)\}$ (jusqu'au point critique C) est la **courbe d'ébullition**, celle reliant les $\{R(T)\}$ la **courbe de rosée**. Leur association forme la **courbe de saturation**.

2. **Isotherme supercritique** ($T > T_c$) : pas de changement de phase, le système reste dans un état intermédiaire entre liquide et gaz (**fluide supercritique**).
3. **Isotherme critique** ($T = T_c$) : elle passe par le point critique C . Elle forme la limite entre les deux comportements précédents.

IV.4 - Titre en vapeur

Lorsqu'un corps pur est en équilibre liquide + gaz, il est utile de quantifier la répartition de la matière entre les deux phases. On note alors n la quantité totale de matière, n_g la quantité de matière sous forme gazeuse et n_ℓ sous forme liquide. On peut faire de même pour les masses, en les notant respectivement m , m_g et m_ℓ .

Définition : Titre en vapeur

Pour un système diphasé liquide + gaz à l'équilibre :

- Le **titre molaire en vapeur** est $x_g = \frac{n_g}{n}$ (avec $x_\ell = \frac{n_\ell}{n}$ et $x_\ell + x_g = 1$).
- Le **titre massique en vapeur** est $w_g = \frac{m_g}{m}$.

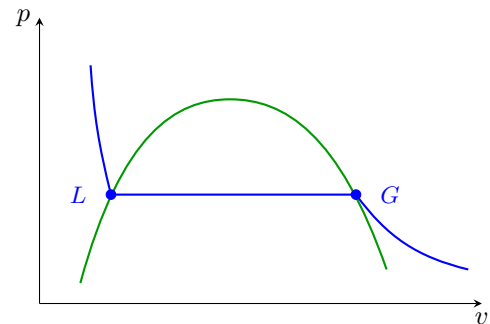
Remarques :

- On peut définir de façon similaire les titres en liquide : $x_\ell = \frac{n_\ell}{n}$ et $w_\ell = \frac{m_\ell}{m}$. On a évidemment $x_g + x_\ell = 1$ et $w_g + w_\ell = 1$.
- Il s'agit d'un corps pur unique, la masse molaire est donc la même que l'on soit sous phase liquide ou vapeur. On a ainsi $M = \frac{m}{n} = \frac{m_g}{n_g} = \frac{m_\ell}{n_\ell}$, ce qui mène à $x_g = w_g$ et $x_\ell = w_\ell$.

Théorème des moments

Pour un système diphasé (température T , pression $p = p_{vs}(T)$), la position du point représentatif du système sur le diagramme de Clapeyron M donne le titre en vapeur du système.

M , de volume massique v , est compris entre le point d'ébullition L (volume massique v_ℓ) et le point de rosée G (volume massique v_g).



Loi : Théorème des moments



Le titre en vapeur est le rapport des distances sur le diagramme de Clapeyron.

Démonstration

Application : Utilisation du diagramme de Clapeyron

À 100 °C et 1 atm , l'eau est à l'équilibre liquide-vapeur. Le volume massique du liquide est $v_\ell = 1,04 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ et celui de la vapeur est $v_g = 1,67\text{ m}^3/\text{kg}$. Un récipient rigide de 1 L contient 500 g d'eau à cet état.

1. Calculer le volume massique du système.
2. En déduire le titre massique en vapeur w_g .
3. Quelle masse de vapeur et de liquide y a-t-il dans le récipient ?

V - Du gaz réel au gaz parfait

V.1 - Limites du modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait repose sur deux hypothèses simplificatrices :

- les particules sont **ponctuelles** : le volume propre occupé par les particules est négligeable devant le volume total du gaz ;
- les **interactions à distance** entre particules sont négligeables.

Néanmoins, si les entités microscopiques ont des tailles importantes (entités moléculaires par exemple) ou si elles sont relativement proches les unes des autres parce que le volume du gaz est petit (gaz fortement comprimé) alors considérer le volume propre comme étant nul peut ne plus être compatible avec les mesures.

De même, si les entités microscopiques ont des interactions intermoléculaires importantes¹ ou si elles sont relativement proches les unes des autres (et donc que leurs interactions sont plus intenses et nombreuses) alors considérer les interactions à distance comme étant négligeables peut ne plus être compatible avec les mesures.

Dès qu'une expérience permet de mesurer un écart à la loi $pV = nRT$ alors le modèle du gaz parfait *peut* être remis en cause. Le choix d'abandonner ce modèle, et d'en considérer un autre plus élaboré, dépend du niveau de précision qui est attendu par la personne l'utilisant.

En PTSI, sauf mention contraire explicite, on considère que le modèle du gaz parfait est toujours compatible avec les mesures pour les corps à l'état gazeux.

Allures des isothermes

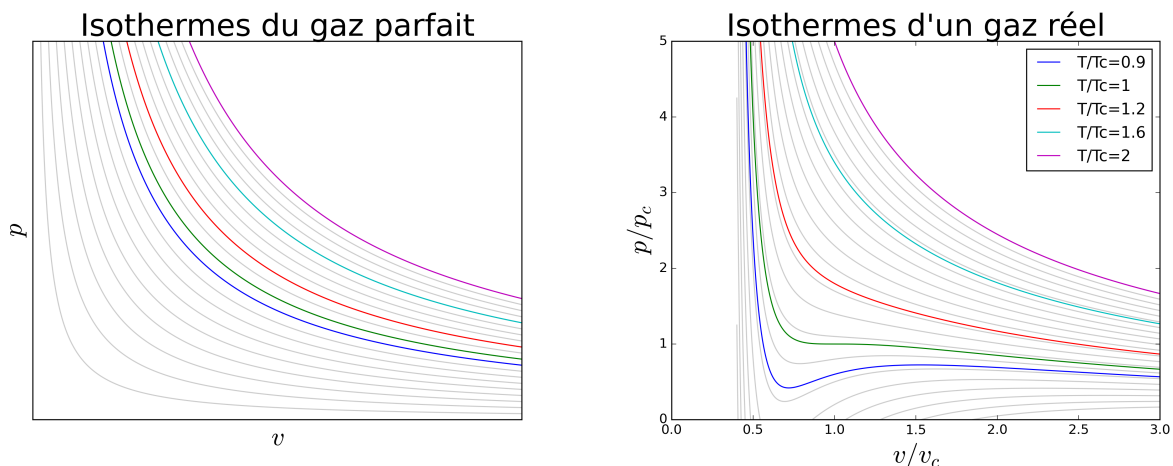
Une possibilité pour « détecter » un écart entre des mesures et le modèle du gaz parfait consiste à tracer des réseaux d'isothermes, c'est-à-dire des courbes obtenues à températures constantes. On distingue principalement deux types de coordonnées pour tracer des courbes isothermes :

- **coordonnées de Clapeyron** (diagramme $((p, v))$) : on représente la pression p en fonction du volume massique v (ou du volume molaire V_m ou du volume V).
- **coordonnées d'Amagat** (diagramme $((pV, p))$) : on représente le produit pV ou le terme sans dimension $\frac{pV_m}{RT}$ en fonction de la pression p ;

Coordonnées de Clapeyron

Pour un gaz parfait : $pV = nRT$ d'où $p = \frac{nRT}{V}$ et, si le système est fermé et que la température est constante, l'expression de la pression en fonction du volume est $p = p(V) = \frac{nRT}{V} = \frac{Cste}{V}$. Étant donné que $Cste = nRT$, plus la température est élevée plus la pression est élevée à un volume donné mais l'allure de la courbe est toujours la même, quelle que soit la température : c'est une branche d'hyperbole.

Pour un gaz réel, il en va tout autrement, comme on peut le voir ci-dessous.



1. Cf. Cours CTM-F.

Sur les deux figures, la température correspondant à chaque courbe est de plus en plus élevée quand on va vers le haut et la droite.

À gauche : simulation de l'allure des isothermes pour un gaz parfait, pour différentes températures, en échelles arbitraires.

À droite : simulation de l'allure des isothermes pour un gaz réel. p_c , v_c et T_c sont les valeurs de la pression, du volume massique et de la température au point critique du gaz réel. On a mis en abscisse et en ordonnées des coordonnées de Clapeyron réduites p/p_c et v/v_c , sans dimension, pour faciliter les comparaisons avec les allures pour le gaz parfait.

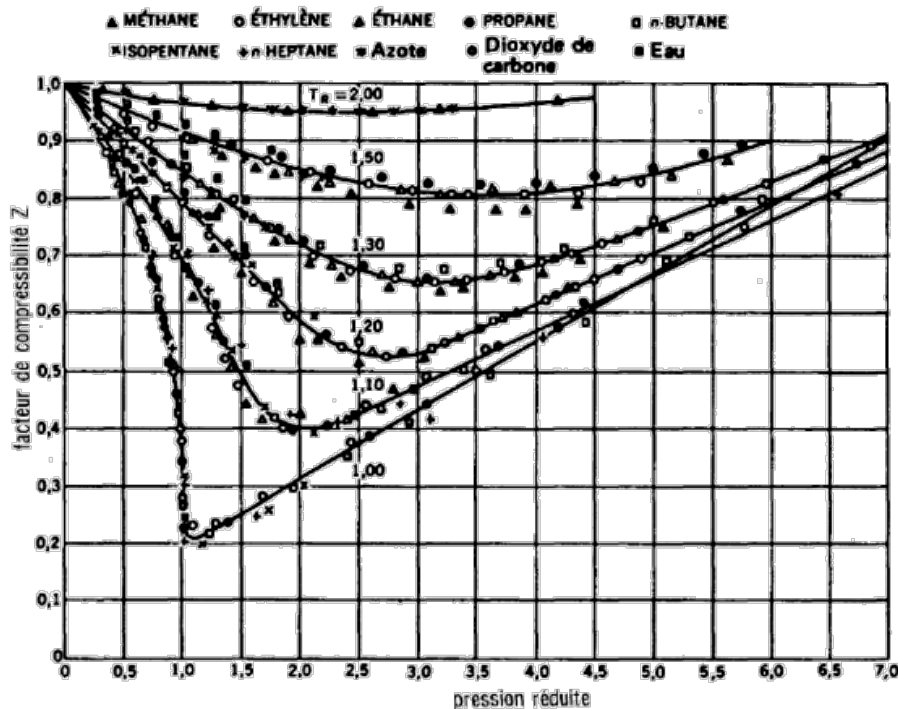
On constate que les allures des isothermes des gaz réels tendent à être identiques à celles du gaz parfait pour des températures suffisamment élevées. On retient :

Tous les gaz réels se comportent comme un gaz parfait lorsque les températures sont suffisamment élevées.

Coordonnées d'Amagat

Pour un gaz parfait : $pV = nRT$ d'où $\frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} = 1$. Quelle que soit la température et quel que soit le gaz, l'allure de la courbe est une droite parallèle à l'axe des abscisses et d'ordonnée égale à 1.

Pour un gaz réel, il en va tout autrement, comme on peut le voir ci-contre : On représente les isothermes en coordonnées d'Amagat pour dix gaz réels différents. En ordonnée, le facteur de compressibilité Z est le terme $\frac{pV_m}{RT}$. La pression réduite est p/p_c , c'est-à-dire la pression sur la pression critique du gaz considérée, ce qui permet une comparaison plus facile des courbes.



Pour une température fixée, les données de tous les gaz se répartissent de façon remarquable autour d'une courbe de régression qui est tracée en traits pleins. La température correspondant à chaque courbe augmente quand on va de bas en haut. Du bas vers le haut, les températures réduites T/T_c valent : 1,00 ; 1,10 ; 1,20 ; 1,30 ; 1,50 ; 2,00.

On constate que les isothermes d'Amagat des gaz réels tendent vers la valeur du gaz parfait pour des pressions suffisamment faibles. D'autre part, l'allure des isothermes des gaz réels tendent à être identiques à celle du gaz parfait quand la température est suffisamment élevée. On retient :

Tous les gaz réels se comportent comme un gaz parfait lorsque les pressions sont suffisamment faibles et les températures suffisamment élevées.

Modèle du gaz de Van der Waals (hors-programme)

Description

Pour tenir compte des difficultés liées à la modélisation du comportement des gaz, on peut utiliser un autre modèle, plus complexe, le modèle de Van der Waals². Ce modèle mène à une équation d'état, dite équation d'état du gaz de Van der Waals.

Définition : Équation d'état de Van der Waals

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (a, b) \in \mathbb{R}^+$$

où p est la pression du gaz, V le volume, n la quantité de matière et T la température. a et b permettent de paramétrer le modèle de Van der Waals pour l'adapter aux caractéristiques physico-chimiques des entités microscopiques qui le constituent.

- La signification physique de b est assez simple : si on suppose que les entités microscopiques ont un volume propre non-nul, alors le volume qui est réellement disponible et accessible à chaque entité n'est plus le volume du gaz, mais le volume du gaz moins le volume propre des entités. Ainsi, b est le volume propre occupé par une mole d'entités microscopiques, nb est le volume occupé par toutes les entités qui constituent le gaz et $V - nb$ est le volume réellement accessible aux entités.

Exemple : si on considère des atomes supposés sphériques de rayon r , alors $b = \frac{4}{3}\pi r^3 \times \mathcal{N}_A$.

- La signification de a est plus compliquée à comprendre. En première approche, on se contentera d'admettre que a est relié à l'intensité des forces inter-moléculaires de Van der Waals³. Plus elles sont intenses (par leur nature ou parce que les distances entre entités sont faibles) et plus elles sont nombreuses, plus a est grand.

On comprend alors que le modèle du gaz parfait peut être vu comme une simplification du modèle de Van der Waals :

- $a = 0$ est équivalent à négliger les interactions à distance ;
- $b = 0$ correspond à un volume propre occupé nul.

et la double condition $a =$ et $b = 0$ redonne bien l'équation d'état du gaz parfait.

Le gaz parfait comme limite du gaz de Van der Waals

Si on note p_{GP} la pression telle que prévue par le modèle du gaz parfait et p celle prévue par le modèle de Van der Waals, on peut réécrire

$$p = \frac{p_{GP}}{1 - \frac{nb}{V}} - \frac{n^2}{V^2}a \quad \text{et on constate alors que} \quad \lim_{\frac{n}{V} \rightarrow 0} p = p_{GP}$$

c'est-à-dire que, en termes de prévision de la pression, le modèle de Van der Waals et le modèle du gaz parfait sont équivalents à la limite d'une concentration ($\frac{n}{V}$) nulle. La limite de la concentration nulle correspondant aussi à la limite de la pression nulle ($\lim_{\frac{n}{V} \rightarrow 0} p = 0$), on admet la généralisation suivante :

Le modèle du gaz de Van der Waals tend vers celui du gaz parfait lorsque les pressions sont suffisamment faibles.

Explication : quand la concentration est faible, les entités microscopiques occupent un volume propre faible par rapport au volume total du gaz et ces entités sont aussi en moyenne plus éloignées les unes des autres ce qui rend plus faible leurs interactions à distance. On retrouve alors un comportement de gaz parfait.

Aux pressions usuelles, c'est-à-dire jusqu'à quelques dizaines de bars, le modèle du gaz parfait est généralement compatible avec les mesures pour la plupart des gaz.

². Ce modèle n'est pas à connaître mais comprendre la discussion qui en découle peu aider à comprendre les limitations du modèle du gaz parfait.

³. Plus ses forces sont intenses, plus les entités microscopiques s'attirent fortement entre elles et moins elles sont capables d'exercer une force importante sur les parois qui contiennent le gaz.

VI - Phases condensées réelles et modèle de la p.c.i.i.

On rappelle que « phase condensée » désigne indifféremment un corps sous forme solide ou un corps sous forme liquide.

VI.1 - Limites du modèle de la p.c.i.i.

Le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable est un modèle très simple qui suppose que les phases condensées sont incompressibles ($\chi_T = 0$) et indilatables ($\alpha = 0$).

Néanmoins, tous les corps sont en réalité compressibles et dilatables.

Dès qu'une expérience permet de mesurer un écart à l'équation d'état de la p.c.i.i. ($V_m = Cste$) alors le modèle de la p.c.i.i. *peut* être remis en cause. Le choix d'abandonner ce modèle, et d'en considérer un autre plus élaboré, dépend du niveau de précision qui est attendu par la personne l'utilisant.

En PTSI, sauf mention contraire explicite, on considère que le modèle de la p.c.i.i. est toujours valide pour les corps à l'état liquide ou solide.

VI.2 - Modèle thermo-élastique

Un modèle plus élaboré⁴ prend en compte le coefficient de compressibilité isotherme et le coefficient de dilatation isobare :

$$V_m(T, p) = V_{m0} e^{-\chi_T(p-p_0)} e^{\alpha(T-T_0)}$$

avec p_0 et T_0 respectivement la pression et la température auxquelles $V_m = V_{m0}$.

VI.3 - Compatibilité du modèle de la p.c.i.i. avec les mesures

Les valeurs courantes de χ_T et α pour les liquides et les solides étant constantes et très faibles⁵, on peut faire un développement limité de $V_m(T, p)$ au voisinage de (T_0, p_0) si les variations de pression ($p-p_0$) et de températures ($T-T_0$) ne sont pas trop élevées. À l'ordre 1 pour chacune des exponentielles, on trouve :

$$V_m = V_{m0} (1 - \chi_T(p - p_0)) (1 + \alpha(T - T_0))$$

Par exemple, pour l'eau liquide :

- À température constante ($T = T_0$), pour une variation de pression $\Delta p = p - p_0 = 1 \cdot 10^3$ bar, on trouve $\frac{V_m}{V_{m0}} = 1 - 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \times 1 \cdot 10^8 \text{ Pa} = 0,95$, c'est-à-dire une variation de 5 % du volume.
- À pression constante ($p = p_0$), pour une variation de température $\Delta T = T - T_0 = -2,4 \cdot 10^2$ K, on trouve $\frac{V_m}{V_{m0}} = 1 - 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \times 2,4 \cdot 10^2 \text{ Pa} = 0,95$, c'est-à-dire une variation de 5 % du volume.

Cela donne un ordre de grandeur du domaine de compatibilité en température et pression du modèle de la p.c.i.i.. On considérera la plupart du temps que ce modèle est compatible avec les mesures pour la plupart des liquides et solides.

4. Ce modèle n'est pas à connaître mais il faut comprendre la discussion qui en découle pour être sûr d'avoir compris les limitations du modèle de la p.c.i.i..

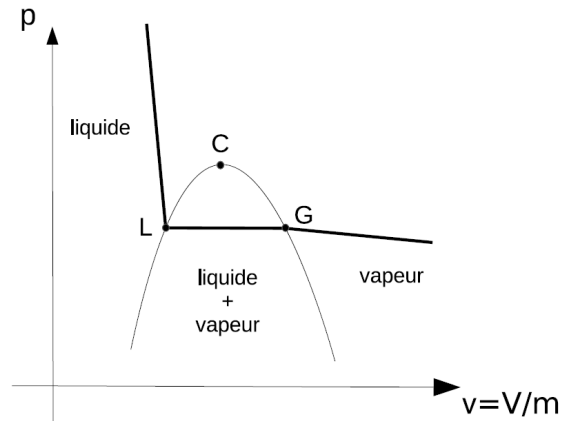
5. On rappelle que pour l'eau liquide à 20 °C et 1 bar, $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ et $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

VII - Comparaison entre gaz et liquides

VII.1 - Allures relatives des isothermes d'Andrews pour les gaz et les liquides

L'allure générale dans le diagramme de Clapeyron d'une isotherme d'Andrews pour un corps pur, limitée aux phases liquide et gazeuse, est rappelée ci-contre.

Pour comprendre les allures relatives des parties de la courbe du côté gazeux et du côté liquide, il faut se rappeler qu'un liquide est très peu compressible, ce qui mène à un volume molaire quasiment constant et donc à une courbe quasiment verticale dans le diagramme de Clapeyron. Du côté du gaz, la compressibilité est beaucoup plus grande (égale à $\frac{1}{p}$ pour un gaz parfait) et donc une isotherme beaucoup moins inclinée.



Pour mener un raisonnement plus quantitatif, il faut revenir à la notion de coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

et aux ordres de grandeur de χ_T et du volume massique pour un gaz et un liquide :

	gaz	liquide
χ_T (Pa ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-9}$
v (m ³ kg ⁻¹)	1	$1 \cdot 10^{-3}$

En un point donné d'une isotherme, la valeur de la pente est donnée par la dérivée de p en fonction de v , qu'on note :

$$\text{pente} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

Puisque $V = mv$, on a :

$$\chi_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{mv} \left(\frac{\partial(mv)}{\partial p} \right)_T$$

ce qui, pour un système fermé (masse constante), donne :

$$\chi_T \equiv -\frac{m}{mv} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad \text{et donc} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\chi_T v$$

En admettant que :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}$$

on trouve finalement qu'en un point donné d'une isotherme d'Andrews :

$$\text{pente} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{1}{\chi_T v}$$

ou encore en valeur absolue :

$$|\text{pente}| = \left| \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right| = \frac{1}{\chi_T v}$$

Étant donné qu'on a $\chi_{T,\text{gaz}} \gg \chi_{T,\text{liq}}$ et $v_{\text{gaz}} \gg v_{\text{liq}}$, il est sûr que :

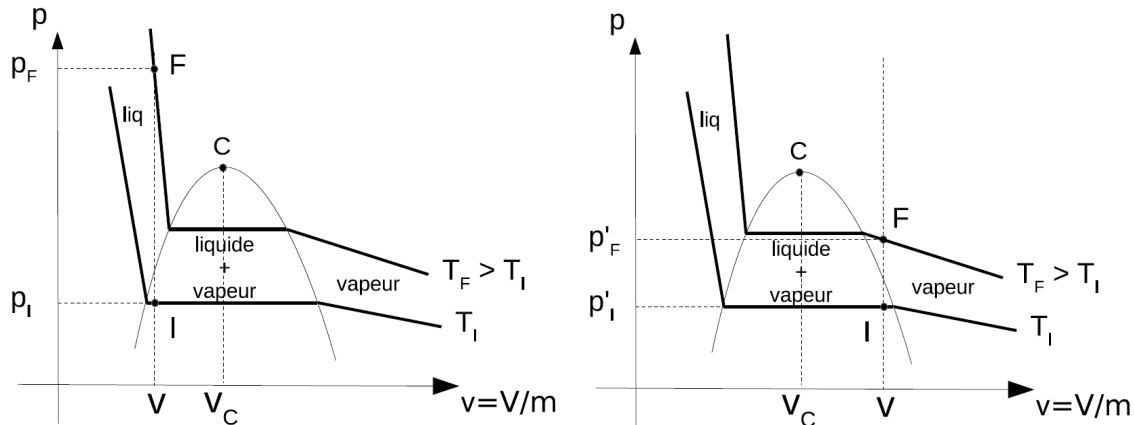
$$|\text{pente}|_{\text{gaz}} \ll |\text{pente}|_{\text{liq}}$$

ce qui justifie que les isothermes sont beaucoup plus inclinées côté liquide que côté gaz.

VII.2 - Évolution de la pression quand la température varie

On souhaite comprendre comment varie la pression d'un corps pur diphasé liquide-vapeur lorsque sa température augmente de T_I à T_F à volume massique v fixé. On note v_C le volume massique correspondant au point critique. Deux cas sont à envisager :

- $v < v_C$: système « du côté du liquide » et a priori titre en vapeur x_v faible ;
- $v > v_C$: système « du côté du gaz » et a priori titre en vapeur x_v élevé.



En raison de l'allure des isothermes d'Andrews, On constate facilement que, pour une même variation de température $\Delta T = T_F - T_I$, la variation de pression $\Delta p = (p_F - p_I)$ du premier cas est beaucoup plus grande que la variation de pression $\Delta p' = (p'_F - p_I)$ du deuxième cas.

VII.3 - Hors programme : problématique du stockage des fluides

a - Position du problème

On cherche à stocker une masse m d'un corps pur dans un contenant rigide ($V = Cste$) et fermé ($m = Cste$). Le volume massique $v = \frac{V}{m}$ du système est donc constant.

Cahier des charges :

contrainte A on souhaite que le volume de stockage soit le plus faible possible ;

contrainte B on souhaite limiter les risques d'explosion du contenant en cas de températures élevées (incendie, exposition prolongée au soleil, etc.), c'est-à-dire à limiter au maximum l'augmentation de la pression quand la température augmente.

b - Choix de la solution

La contrainte A amène à rechercher un volume massique le plus faible possible, c'est-à-dire un stockage sous forme majoritairement liquide pour avoir v faible, mais alors Δp est élevée et le stockage est risqué.

La contrainte B amène à rechercher une variation de pression la plus faible possible lorsque la température augmente, c'est-à-dire un stockage sous forme majoritairement gazeuse pour avoir Δp faible, mais alors v est élevée et le stockage est volumineux.

Le compromis est donc : v le plus faible possible mais avec $v > v_C$ pour des raisons de sécurité.