

# 1 Descriptions microscopique et macroscopique d'un système

## Systèmes thermodynamiques

- On distingue trois états physiques principaux de la matière :
  - Solide : état compact et ordonné (structure cristalline), interactions fortes, volume propre, sans écoulement.
  - Liquide : état compact mais désordonné, particules proches mais mobiles, volume propre mais pas de forme propre (prend la forme du récipient).
  - Gazeux : état dispersé et désordonné, interactions faibles, grande distance entre particules, mouvement incessant (agitation thermique), occupation de tout l'espace offert, fortement compressible.
- La matière se décompose en éléments (hélium), composés (eau) et mélanges (air).
- Un système thermodynamique est défini par sa frontière avec le milieu extérieur. On classe les systèmes selon les échanges possibles.

Système	Échange de matière	Échange d'énergie	Exemple
Ouvert	Oui	Oui	Casserole d'eau
Fermé	Non	Oui	Ballon de baudruche
Isolé	Non	Non	Thermos

- Échelle microscopique : échelle des atomes et molécules. Le système est décrit par les positions et vitesses de chaque particule.
- Échelle macroscopique : échelle humaine. Le système est décrit par un nombre réduit de variables mesurables ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ).
- Le nombre d'Avogadro est  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$ . Ainsi, la mole est une quantité qui représente  $\mathcal{N}_A$  objets.

## État d'équilibre d'un système soumis aux forces de pression

- Les gaz sont les systèmes thermodynamiques les plus simples. On étudie leur comportement via des diagrammes expérimentaux.
- Diagramme d'Amagat : produit  $PV$  en fonction de  $P$ . Pour un gaz parfait, ce produit est constant à température fixée (droites horizontales).
- Diagramme de Clapeyron : pression  $P$  en fonction du volume  $V$  pour une quantité donnée de gaz à température constante.

*Insérer ici un schéma côte à côte d'un diagramme d'Amagat et d'un diagramme de Clapeyron.*

- Pour décrire l'état d'équilibre d'un système, on utilise un nombre réduit de paramètres physiques appelés variables d'état.
- On distingue deux types de variables :
  - les variables intensives sont définies localement en tout point et ne dépendent pas de la taille du système (pression, température, masse volumique) ;
  - les variables extensives dépendent de la taille du système (volume, masse, énergie interne, entropie).
- La température  $T$  (K) représente l'agitation des molécules. Elle est proportionnelle à l'énergie cinétique microscopique moyenne des particules.

- La pression  $P$  (Pa) résulte des chocs incessants des particules sur les parois. Plus les particules vont vite, plus les chocs sont énergétiques, et plus la pression est élevée.
- L'équilibre thermodynamique d'un système nécessite plusieurs équilibres simultanés : thermique, chimique, mécanique. Ils correspondent respectivement à une répartition uniforme de température, de densité particulaire et de pression.
- Les variables d'état à l'équilibre sont liées par une relation appelée équation d'état.

– – – – – *STOP EDIT ICI* – – – – –

### Le gaz réel aux faibles pressions : le modèle du gaz parfait

- Le modèle du gaz parfait repose sur deux hypothèses microscopiques :
  - Les particules sont ponctuelles (volume propre négligeable devant le volume du récipient).
  - Il n'y a pas d'interaction à distance entre les particules (énergie potentielle d'interaction nulle). Seuls les chocs (élastiques) sont pris en compte.
- Ce modèle décrit correctement les gaz réels à faible pression (faible densité).
- Équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

Avec  $P$  la pression en pascals (Pa),  $V$  le volume en mètres cubes ( $\text{m}^3$ ),  $n$  la quantité de matière en moles (mol),  $R \approx 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température en kelvins (K).

- La température absolue  $T$  se déduit de la température Celsius  $\theta$  par la relation  $T = \theta + 273,15$ .
- Le volume molaire est le volume occupé par une mole de gaz. Pour un gaz parfait, il ne dépend que de  $T$  et  $P$  (environ  $22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans les conditions usuelles).

### La phase condensée (liquide ou solide)

- Les liquides et solides sont des phases condensées. Contrairement aux gaz, les particules sont proches et interagissent fortement.
- Modèle de la phase condensée idéale (peu compressible et peu dilatable) : on considère que le volume varie très peu avec la pression ou la température. L'équation d'état se résume à :

$$V \approx \text{constante} \quad (\text{ou } \rho \approx \text{constante})$$

## Description d'un corps pur diphasé

### Le changement d'état d'un corps pur

- Un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique. Une phase est une partie homogène du système (mêmes propriétés physiques en tout point).
- Une transition de phase (ou changement d'état) est le passage d'une phase à une autre.
- Propriété fondamentale : pour un corps pur, à une pression donnée, le changement d'état s'effectue à température constante.

### Le diagramme (P, T) d'un corps pur

- Ce diagramme représente les domaines d'existence des phases solide, liquide et gaz dans le plan Pression-Température. Les courbes délimitent les frontières où deux phases coexistent à l'équilibre.

- Point triple : point unique du diagramme où les trois phases (solide, liquide, gaz) coexistent à l'équilibre. La température du point triple de l'eau définit l'échelle Kelvin (273,16 K).
- Point critique : point terminal de la courbe d'équilibre liquide-gaz. Au-delà de ce point (fluide supercritique), on ne peut plus distinguer le liquide du gaz ni observer de transition de phase brusque.
- *Insérer ici un schéma du diagramme  $(P, T)$  indiquant les phases, le point triple et le point critique.*

## L'équilibre liquide-vapeur

- On étudie souvent cet équilibre sur le diagramme de Clapeyron  $(P, V)$  ou  $(P, v)$  avec  $v$  le volume massique.
- Pour une température fixée inférieure à la température critique, l'isotherme présente trois parties :
  - Une courbe décroissante à gauche (liquide seul).
  - Un palier horizontal de changement d'état à la pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T)$ . Sur ce palier, liquide et vapeur coexistent.
  - Une courbe décroissante à droite (gaz seul).
- Courbe de saturation : elle délimite la zone de coexistence diphasé (sous la cloche). Elle est constituée de deux parties se rejoignant au point critique :
  - Courbe d'ébullition (à gauche) : lieu des points de liquide saturé (apparition de la première bulle de vapeur).
  - Courbe de rosée (à droite) : lieu des points de vapeur saturée (apparition de la première goutte de liquide).
- *Insérer ici un schéma du diagramme de Clapeyron montrant la cloche de saturation et une isotherme d'Andrews avec son palier.*
- Titre massique : pour un mélange liquide-vapeur de masse totale  $m$ , contenant une masse  $m_g$  de gaz et  $m_\ell$  de liquide, on définit le titre en gaz  $x_g$  (ou  $x$ ) et le titre en liquide  $x_\ell$  :

$$x_g = \frac{m_g}{m_g + m_\ell} \quad x_\ell = \frac{m_\ell}{m_g + m_\ell} \quad x_g + x_\ell = 1$$

- Théorème des moments : il permet de déterminer la composition du mélange à partir du diagramme  $(P, v)$ . Si  $M$  est le point du mélange sur le palier,  $L$  le point du liquide saturé et  $G$  le point du gaz saturé (vapeur sèche), alors :

$$x_g = \frac{LM}{LG} = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell}$$

Où  $v$ ,  $v_\ell$  et  $v_g$  sont les volumes massiques respectifs du mélange, du liquide saturé et du gaz saturé.

## Le diagramme de phase complet d'un corps pur

- Les diagrammes  $(P, T)$  et  $(P, V)$  sont des projections 2D d'une surface caractéristique  $(P, V, T)$  en trois dimensions représentant l'équation d'état du corps pur.
- *Insérer ici une représentation 3D simplifiée ou une mention du lien entre les projections.*