

CTE – Chapitre A

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

I - Système thermodynamique

I.1 - Échelles de description

a - Problème statistique

- La matière est un ensemble constitué de très nombreuses entités microscopiques (atome, ions, molécules,...).
- 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, il faudrait être capables de donner les trois coordonnées de position et les trois composantes de la vitesse pour chaque entité, c'est-à-dire $6N_A \approx 4 \cdot 10^{24}$ grandeurs.

- 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.

b - 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 $\frac{N}{2}$? 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 que

$$\ell = \left(\frac{NRT}{N_A p} \right)^{\frac{1}{3}}$$

puisque $n \equiv \frac{N}{N_A}$.

ℓ 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 différents 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 signifie ces échelles en terme 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	$2,9 \cdot 10^{-1} \text{ m}$

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.

IV - Corps pur diphasé

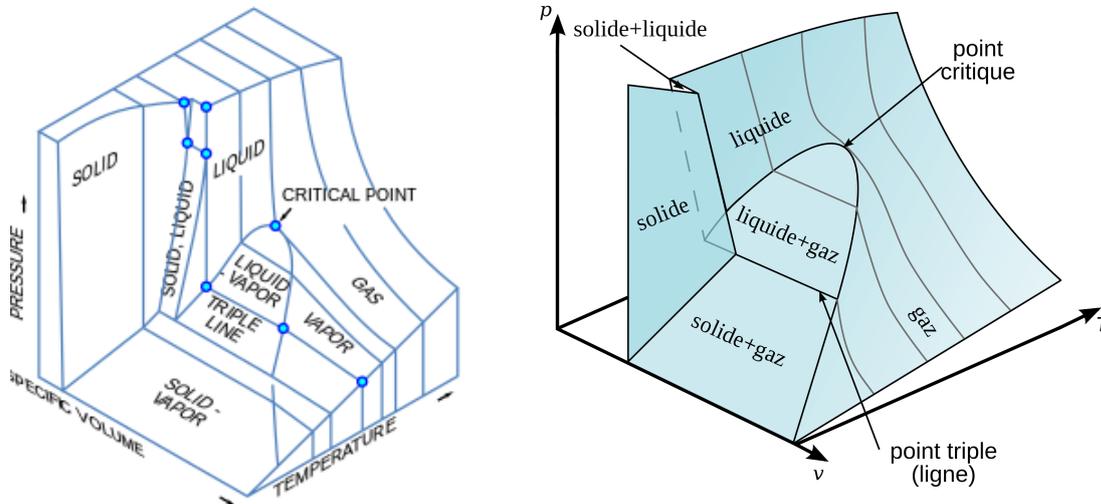


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase pour un corps pur. À gauche : comportement classique des corps purs. À droite : Cas de l'eau

V - Du gaz réel au gaz parfait

V.1 - Limites du modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait est un modèle très simple qui suppose que le volume propre occupé par les entités microscopiques est nul et que les interactions à distance entre entités 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.

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

1. Cf. Cours CTM-F.

i) 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.

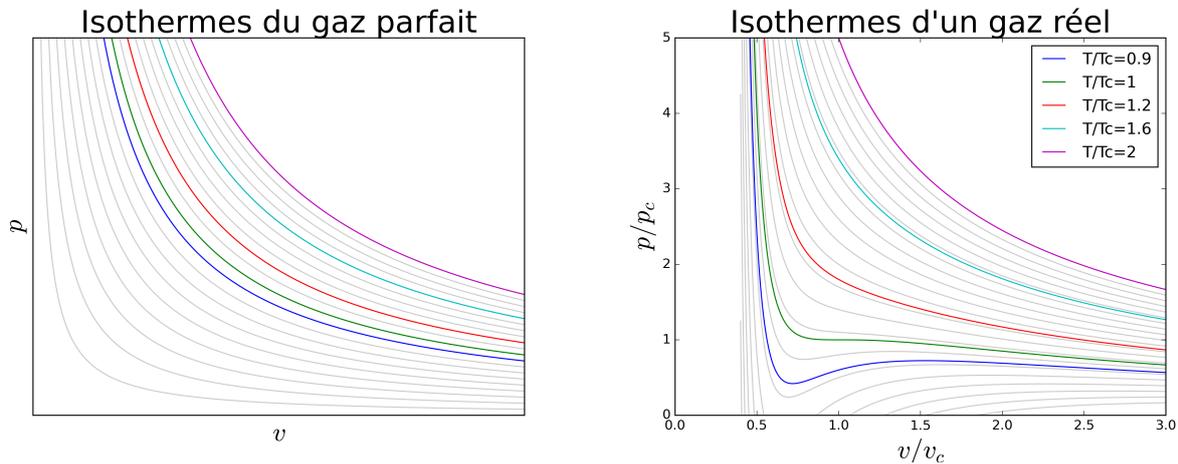


FIGURE 1.2 – Sur les deux figures, la température correspondant à chaque courbe est de plus en plus élevée quand on va vers le haut et la droite.

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.

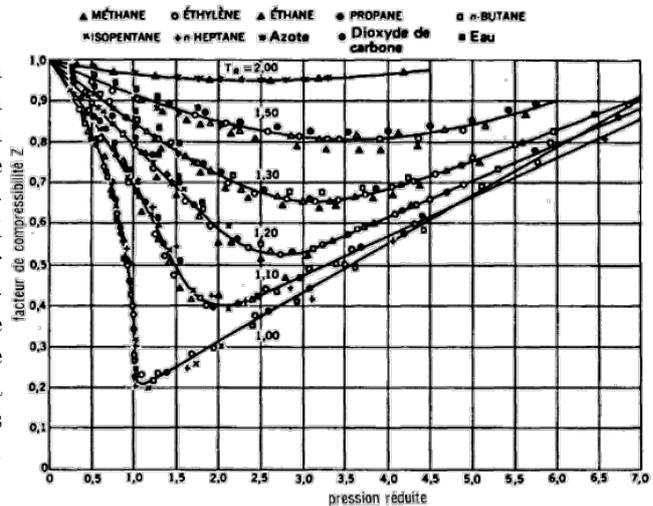
On constate que les allures des isothermes des gaz réels tendent à être identiques à celles du gaz parfait pour des températures suffisamment élevées. On retient :

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

ii) 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.

Hors programme : modèle du gaz de Van der Waals

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

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

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.

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.

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 bars⁴, le modèle du gaz parfait est généralement compatible avec les mesures pour la plupart des 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 élaboré⁵ 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 faibles⁶, 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. On rappelle que 1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa.

5. 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..

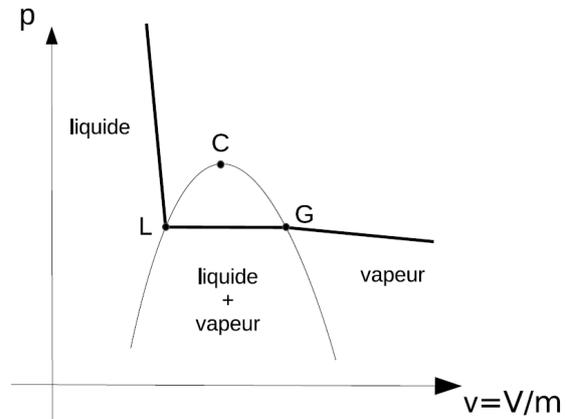
6. On rappelle que pour l'eau liquide à 20 °C et 1 bar, $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ et $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

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 :

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

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 :

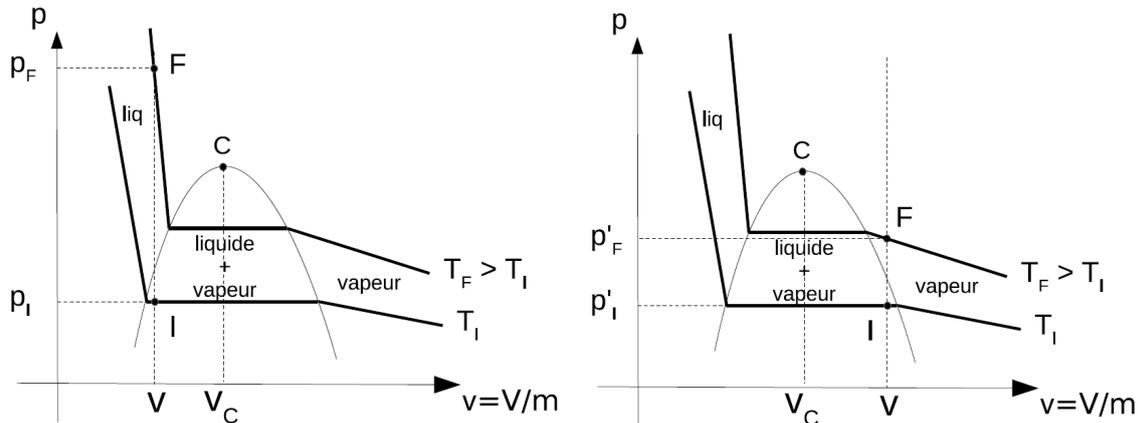
$$\boxed{|\text{pente}|_{\text{gaz}} \ll |\text{pente}|_{\text{liq}}}$$

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.