

Fiche de cours

Système thermodynamique

Échelles, variables d'état, gaz parfait, phases condensées, corps pur diphasé

définitions · méthodes · démonstrations exigibles · pièges

1 LES TROIS ÉCHELLES DE DESCRIPTION

Définition. L'échelle **microscopique** est celle de la molécule ($\approx 0,1 \text{ nm}$ à 1 nm) : les grandeurs y fluctuent violemment et sont inaccessibles à la mesure. L'échelle **macroscopique** est celle du dispositif expérimental ($\approx 1 \text{ cm}$ à 1 m) : on y mesure P , T , V . L'échelle **mésoscopique** est une échelle *intermédiaire* ($\approx 1 \mu\text{m}$), grande devant la distance intermoléculaire mais petite devant la taille du système.

Propriété — nécessité de l'échelle mésoscopique. Un volume mésoscopique contient assez de molécules pour que les moyennes statistiques soient définies avec des fluctuations relatives négligeables ($\approx 1/\sqrt{N}$), tout en étant assez petit pour être traité comme un **point** du milieu : c'est le niveau auquel on définit une masse volumique locale $\rho(M, t)$, une pression locale, une température locale. *Sans cette échelle, parler de « la température en un point » n'aurait aucun sens.*

★ EXEMPLE — pourquoi $1 \mu\text{m}$

Dans l'air à 1 bar et 300 K, $n^* = P/(k_B T) = 2,4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Un cube de $1 \mu\text{m}$ de côté contient $N = 2,4 \times 10^7$ molécules : les fluctuations relatives valent $1/\sqrt{N} = 2 \times 10^{-4}$, négligeables. Un cube de 10 nm de côté n'en contient que 24 : les fluctuations atteignent 20 % et aucune grandeur macroscopique n'y est définie.

Définition. Le **libre parcours moyen** ℓ est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs successifs. En modélisant les molécules par des sphères dures de diamètre d , le volume balayé par seconde est $\pi d^2 u^*$ et le nombre de chocs par seconde $n^* \pi d^2 u^*$, d'où

$$\ell = \frac{1}{n^* \pi d^2} = \frac{k_B T}{\pi d^2 P}$$

Idée de la démonstration : $\ell = u^* / \nu_{\text{choc}}$ avec $\nu_{\text{choc}} = n^* \sigma u^*$ et $\sigma = \pi d^2$ la section efficace. Un traitement plus fin, tenant compte du mouvement de la cible, ajoute un facteur $1/\sqrt{2}$ — sans incidence sur l'ordre de grandeur.

Notation. Pour une grandeur extensive A , la minuscule $a = A/m$ désigne la grandeur **massique** et $A_m = A/n$ la grandeur **molaire**. Ainsi $v = V/m$ (en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) et $V_m = V/n$ (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). On note $n^* = N/V$ la densité particulaire (en m^{-3}), à ne pas confondre avec la quantité de matière n .

Grandeur	Gaz (air, 1 bar, 20 °C)	Phase condensée (eau liquide)
Densité particulaire n^*	$2,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$	$3,3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
Distance intermoléculaire	$(n^*)^{-1/3} \approx 3,4 \text{ nm}$	$\approx 0,3 \text{ nm}$ (contact)
Libre parcours moyen ℓ	$\approx 0,1 \mu\text{m}$ ($\approx 250 d$)	$\approx d$: la notion perd son sens
Volume molaire V_m	$\approx 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\approx 18 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volume massique v	$\approx 0,84 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Vitesse quadratique moyenne u^*	$\approx 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	(agitation sans libre parcours)

Remarque. Le rapport des volumes molaires est de l'ordre de 1 300 : un gaz est environ mille fois moins dense qu'un liquide. C'est le repère à retenir pour contrôler tout résultat.

2 SYSTÈME THERMODYNAMIQUE, VARIABLES D'ÉTAT, ÉQUILIBRE

Définition. Un **système** est une portion d'espace délimitée par une surface fermée, réelle ou fictive. Il est dit :

- **ouvert** s'il échange de la matière avec l'extérieur ;
- **fermé** s'il n'échange pas de matière (il peut échanger énergie et travail) ;
- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie.

✗ ATTENTION — Fermé n'est pas isolé

Un gaz enfermé dans un cylindre à piston mobile et plongé dans un thermostat est *fermé* (sa quantité de matière est fixée) mais nullement isolé : il échange du travail par le piston et un transfert thermique par les parois. « Isolé » est une hypothèse

très forte, rarement réalisée.

Définition. Une **variable d'état** est une grandeur macroscopique qui caractérise l'état d'équilibre du système. Elle est **extensive** si elle est proportionnelle à la quantité de matière du système (additive par réunion de deux sous-systèmes) : m, n, V, U, N . Elle est **intensive** si elle est définie localement et ne dépend pas de la taille du système : P, T, ρ, v, V_m , les fractions molaires.

Méthode — reconnaître la nature d'une variable. Couper mentalement le système en deux moitiés identiques : une grandeur extensive est divisée par deux, une grandeur intensive est inchangée. Le quotient de deux grandeurs extensives est intensif : $\rho = m/V, v = V/m, V_m = V/n$ sont intensives.

Définition. Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque toutes ses variables d'état sont définies, uniformes et indépendantes du temps, et qu'il n'existe aucun transfert macroscopique en son sein ni avec l'extérieur. Cet équilibre se décline en :

- **équilibre mécanique** : la résultante des forces est nulle sur toute paroi mobile, ce qui impose l'égalité des pressions de part et d'autre (à la pesanteur du fluide près) ;
- **équilibre thermique** : T est uniforme, donc égale à celle du milieu extérieur s'il y a contact thermique.

Méthode — déterminer P et T à l'équilibre. Pour P : isoler la paroi mobile (piston), écrire que la somme des forces qu'elle subit est nulle, et en déduire la pression du gaz, par exemple $P = P_0 + \frac{Mg}{S}$ pour un piston de masse M et de section S surmonté de l'atmosphère. Pour T : écrire que la température du système est celle du thermostat avec lequel il est en contact.

✖ **ATTENTION — équilibre $\neq$ état stationnaire**

Une barre dont les deux extrémités sont maintenues à 20°C et 80°C atteint un régime *stationnaire* : rien ne dépend du temps, mais T n'est pas uniforme et un flux thermique la traverse en permanence. Ce n'est pas un état d'équilibre thermodynamique.

3 DU MICROSCOPIQUE AU MACROSCOPIQUE : PRESSION ET TEMPÉRATURE CINÉTIQUES

Notation. On suppose la distribution des vitesses moléculaires **homogène** (indépendante du point) et **isotrope** (aucune direction privilégiée), de sorte que $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ et $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$.

Définition. La **vitesse quadratique moyenne** u^* est définie par $u^{*2} = \langle v^2 \rangle$, c'est-à-dire $u^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Elle n'est pas la moyenne des vitesses : $u^* \geq \langle v \rangle$, et c'est u^* qui est liée à l'énergie cinétique moyenne, car $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{1}{2}mu^{*2}$.

Propriété — pression cinétique. La pression est due aux chocs des molécules sur la paroi. Un bilan de quantité de mouvement sur les molécules qui atteignent une surface dS pendant dt donne, pour un gaz de molécules de masse m et de densité n^* :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^{*2}$$

Idee de la démonstration (admise en MPSI) : seules les molécules situées dans un cylindre de base dS et de hauteur $v_x dt$ atteignent la paroi ; chacune lui transfère $2mv_x$; la moyenne sur la moitié des molécules qui vont vers la paroi et l'isotropie font apparaître le facteur $\frac{1}{3}$.

Définition. La **température cinétique** T est définie par

$$\frac{1}{2} m u^{*2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{soit} \quad u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

avec $R = N_A k_B$ et $M = N_A m$. La **température mesure l'agitation thermique**, c'est-à-dire l'énergie cinétique moyenne d'agitation désordonnée d'une molécule.

✖ **ATTENTION — la température est une moyenne**

T n'a aucun sens pour une molécule isolée : c'est une grandeur *statistique*, définie sur un grand nombre de particules. De même, une molécule rapide n'est pas « chaude ». Et l'énergie cinétique d'ensemble (vent, écoulement) n'entre pas dans T : seule compte l'agitation dans le référentiel du centre de masse du volume mésoscopique.

Théorème — équation d'état du gaz parfait. En reportant la température cinétique dans la pression cinétique :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^{*2} = \frac{1}{3} n^* m \times \frac{3k_B T}{m} = n^* k_B T = \frac{N}{V} k_B T,$$

soit, puisque $N = nN_A$ et $R = N_A k_B$:

$$PV = N k_B T = n R T \quad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

★ EXEMPLE — ordres de grandeur à savoir refaire

Air à 300 K ($M = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $u^* = \sqrt{3 \times 8,314 \times 300 / 0,029} = 508 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, du même ordre que la vitesse du son ($340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) — ce n'est pas un hasard ; pour H_2 à la même température, $u^* = 1,93 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ car $u^* \propto M^{-1/2}$. Volume molaire : $V_m = RT/P = 8,314 \times 293 / 10^5 = 24,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, soit $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 20°C sous 1 bar (et $22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 0°C). Libre parcours moyen avec $d = 0,37 \text{ nm}$: $\ell = k_B T / (\pi d^2 P) = 9,6 \times 10^{-8} \text{ m} \approx 0,1 \mu\text{m}$, soit ≈ 30 fois la distance intermoléculaire ; fréquence des chocs $u^*/\ell \approx 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

4 GAZ RÉEL ET MODÈLE DU GAZ PARFAIT

Définition. Le modèle du **gaz parfait** néglige toute interaction entre molécules autre que les chocs, et leur volume propre. Il n'est donc valable qu'à **faible densité** : $P \rightarrow 0$ à T fixée, ou plus précisément $\ell \gg d$ et $V_m \gg$ volume propre des molécules.

Propriété — écarts au modèle. On met les écarts en évidence sur des **réseaux d'isothermes expérimentaux**, dans deux systèmes de coordonnées :

- coordonnées de **Clapeyron** (v, P) ou (V_m, P) : les isothermes d'un gaz parfait sont des hyperboles $PV_m = \text{cte}$; celles d'un gaz réel s'en écartent et, sous la température critique, présentent un **palier** de changement d'état que le modèle ne peut pas décrire ;
- coordonnées d'**Amagat** (P, PV_m) : les isothermes d'un gaz parfait sont des *droites horizontales* d'ordonnée RT . Le moindre écart à l'horizontale est donc un écart au modèle, ce qui rend ces coordonnées beaucoup plus discriminantes. Toutes les isothermes réelles convergent vers RT quand $P \rightarrow 0$: **tout gaz réel tend vers le gaz parfait à pression nulle**.

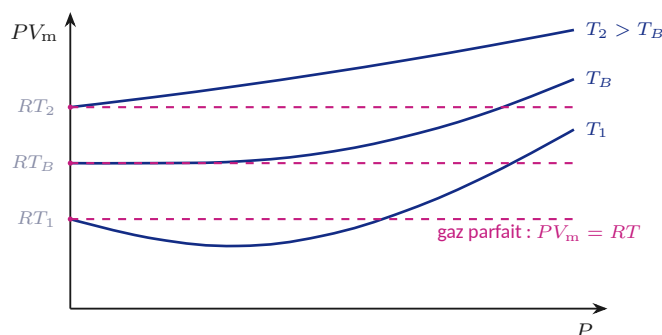


Figure 1 — Réseau d'isothermes d'un gaz réel en coordonnées d'Amagat. L'ordonnée à l'origine vaut RT pour toutes les isothermes : le gaz parfait est la limite basse pression. L'isotherme de Boyle-Mariotte T_B est celle dont la tangente à l'origine est horizontale ; le gaz y suit la loi $PV_m = \text{cte}$ sur un large domaine de pression.

5 ÉNERGIE INTERNE

Définition. L'**énergie interne** U d'un système est la somme, dans le référentiel barycentrique du système, des énergies cinétiques d'agitation de toutes ses particules et de toutes les énergies potentielles d'interaction entre elles. C'est une **fonction d'état extensive**, définie à une constante près.

Théorème — gaz parfait monoatomique. Les molécules d'un gaz parfait monoatomique n'ont ni énergie interne de rotation ou de vibration, ni énergie d'interaction : U se réduit à la somme des énergies cinétiques d'agitation. Avec N atomes d'énergie cinétique moyenne $\frac{3}{2}k_B T$:

$$U = N \times \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad \text{donc} \quad C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n R, \quad C_{V_m} = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Théorème — première loi de Joule. Pour tout gaz parfait, U_m ne dépend que de T : $U_m = U_m(T)$. On définit alors la **capacité thermique à volume constant**

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) \text{ si } C_V \text{ est constante.}$$

Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, $C_{V_m} = \frac{5}{2} R = 20,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (deux degrés de liberté de rotation s'ajoutent) : « **gaz parfait** » ne signifie pas « **monoatomique** ».

Théorème — phase condensée incompressible et indilatable. Dans ce modèle, le volume massique v est une constante : $V = m v = \text{cte}$, indépendante de P et de T . L'équation d'état se réduit à $v = \text{cte}$, et l'énergie interne ne dépend plus que de la température :

$$U_m = U_m(T), \quad dU = C dT = m c dT$$

où c est la **capacité thermique massique** (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$). Comme V est constant, il n'y a pas lieu de distinguer C_V et C_P : on note simplement $C = mc$. Repère : $c_{\text{eau}} = 4,18 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, $c_{\text{métal}} \approx 0,4 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Remarque. Le modèle est une *approximation* : les phases condensées sont « peu compressibles et peu dilatables ». Quantitativement, avec $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ et $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (définitions toujours fournies en énoncé) : eau liquide $\chi_T \approx 5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ et $\alpha \approx 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, contre $\chi_T = 1/P = 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ et $\alpha = 1/T = 3,4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour un gaz parfait : **quatre à cinq ordres de grandeur d'écart**. Porter l'eau de 1 bar à 100 bar ne diminue son volume que de 0,5 %.

6 CORPS PUR SOUS PLUSIEURS PHASES : LE DIAGRAMME (P, T)

Définition. Les six **changements d'état** d'un corps pur sont : **fusion** (solide $\rightarrow$ liquide) et **solidification**; **vaporisation** (liquide $\rightarrow$ gaz) et **liquéfaction** (ou condensation); **sublimation** (solide $\rightarrow$ gaz) et **condensation en solide** (ou déposition).

Propriété — diagramme (P, T) . Dans le plan (T, P) , les états d'équilibre d'un corps pur se répartissent en *trois domaines* (solide, liquide, gaz) séparés par *trois courbes d'équilibre* où les deux phases coexistent. Les trois courbes se rejoignent au **point triple** T_r , *unique point* où les trois phases coexistent. La courbe de vaporisation s'arrête au **point critique** C : au-delà, l'état est dit **supercritique** et il n'y a plus de distinction entre liquide et gaz.

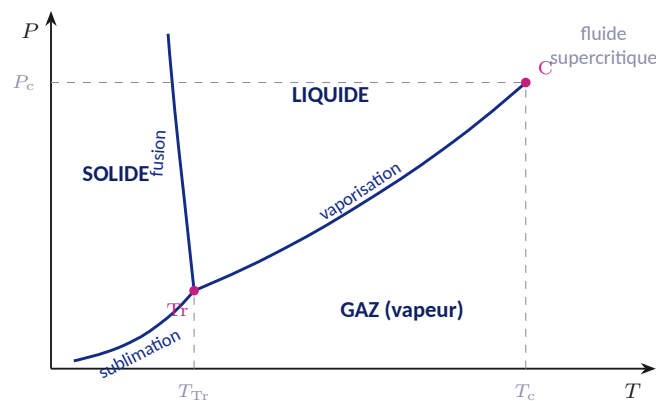


Figure 2 — Diagramme (P, T) d'un corps pur, dans le cas de l'eau : la courbe de fusion a une *pente négative* (la glace est moins dense que l'eau liquide), ce qui est une anomalie — pour la quasi-totalité des corps purs cette pente est positive. Pour l'eau : T_r à $(0,01^\circ\text{C}, 611 \text{ Pa})$ et C à $(374^\circ\text{C}, 221 \text{ bar})$.

Méthode — lire un diagramme (P, T) . (i) repérer les trois courbes et les deux points remarquables; (ii) identifier les domaines : le *solide* est du côté des basses températures, le *gaz* du côté des basses pressions, le *liquide* entre les deux; (iii) pour un point donné, lire la phase; (iv) une transformation est un chemin dans le plan : elle change de phase chaque fois qu'elle traverse une courbe, et la température (ou la pression) reste alors *constante* pendant toute la durée de la transition.

Propriété — équilibre liquide-vapeur. Sur la courbe de vaporisation, P et T ne sont pas indépendantes : $P = P_{\text{sat}}(T)$, **pression de vapeur saturante**, fonction croissante de T seule. Conséquences : sous une pression fixée, la vaporisation d'un corps pur se fait à **température constante** (palier de changement d'état); (P, T) ne suffit plus à décrire un système diphasé, il faut une variable supplémentaire de **composition** — on choisit par exemple (T, x_v) ou (P, v) . L'eau bout à 100°C sous 1,013 bar, mais à 72°C seulement sous 0,34 bar (sommet de l'Everest), et à 20°C sous 23 mbar.

7 LE DIAGRAMME DE CLAPEYRON (P, v) ET LE THÉORÈME DES MOMENTS

Définition. Dans le **diagramme de Clapeyron**, on porte P en ordonnée et le volume *massique* v en abscisse. La **courbe de saturation** est le lieu des états où apparaît (ou disparaît) la seconde phase; elle se compose de la **courbe d'ébullition** (liquide saturant, $v = v_\ell$) et de la **courbe de rosée** (vapeur saturante, $v = v_v$), qui se rejoignent au point critique C . Sous la courbe s'étend le domaine **diphasé**.

Définition. Pour un système diphasé de masse totale $m = m_\ell + m_v$, le **titre massique en vapeur** est

$$x_v = \frac{m_v}{m_\ell + m_v} \in [0; 1], \quad x_\ell = 1 - x_v = \frac{m_\ell}{m}.$$

$x_v = 0$ sur la courbe d'ébullition, $x_v = 1$ sur la courbe de rosée.

Théorème — théorème des moments. Soit un état diphasé M de volume massique v , à la température T (donc à la pression $P_{\text{sat}}(T)$). Le volume étant extensif, $V = m_\ell v_\ell + m_v v_v$, et en divisant par m :

$$v = (1 - x_v) v_\ell + x_v v_v \quad \Rightarrow \quad x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{\overline{AM}}{\overline{AB}}$$

où A et B sont les extrémités du palier, sur la courbe d'ébullition et sur la courbe de rosée. De même $x_\ell = \frac{v_v - v}{v_v - v_\ell} = \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}$.

✖ ATTENTION — le sens de lecture

Le titre d'une phase se lit sur le segment opposé à cette phase. Le titre en vapeur se mesure à partir du côté liquide (A) : plus M est proche de B (côté vapeur), plus x_v est proche de 1. L'inverse est l'erreur la plus fréquente du chapitre — on la détecte en vérifiant un cas limite : si $M = A$, il n'y a que du liquide, donc $x_v = 0$.

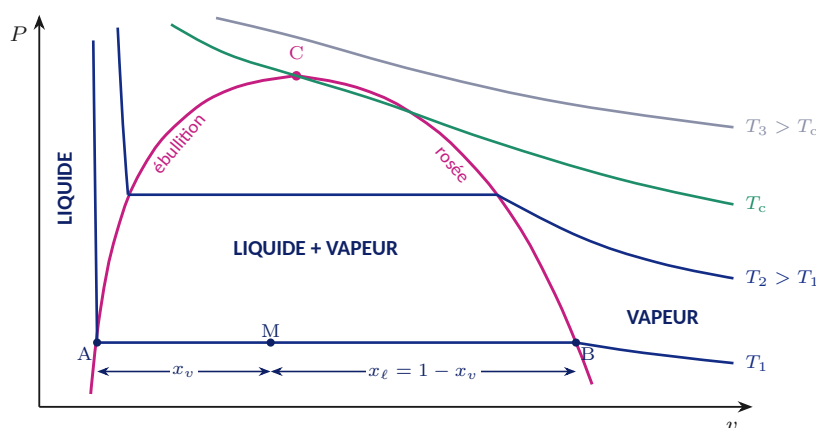


Figure 3 — Réseau d'isothermes en coordonnées de Clapeyron (échelles non linéaires). Dans la phase liquide l'isotherme est quasi verticale (incompressibilité); dans le domaine diphasé elle est horizontale à $P = P_{\text{sat}}(T)$; dans la vapeur elle se rapproche d'une hyperbole. Le palier se raccourcit quand T croît et se réduit à un point au point critique C, où l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale.

Méthode — exploiter un diagramme de Clapeyron. (i) placer le point représentatif à partir de deux variables (P et v , ou T et x_v); (ii) sous la courbe de saturation, lire v_ℓ et v_v aux extrémités du palier et appliquer le théorème des moments; (iii) en déduire $m_v = x_v m$, $m_\ell = (1 - x_v) m$, $V_v = m_v v_v$, $V_\ell = m_\ell v_\ell$; (iv) contrôler : $V_\ell + V_v = mv$.

★ EXEMPLE — un calcul type

Une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ d'eau occupe $V = 0,50 \text{ m}^3$ à 100°C . Alors $v = 0,50 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Les tables donnent à 100°C : $v_\ell = 1,044 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_v = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Comme $v_\ell < v < v_v$, le système est diphasé et $P = P_{\text{sat}} = 1,013 \text{ bar}$. Le théorème des moments donne

$$x_v = \frac{0,50 - 0,001044}{1,673 - 0,001044} = 0,298,$$

soit $m_v = 0,30 \text{ kg}$ de vapeur et $m_\ell = 0,70 \text{ kg}$ de liquide. Les $0,70 \text{ kg}$ de liquide n'occupent que $0,73 \text{ L}$: **la vapeur occupe presque tout le volume** alors qu'elle ne représente que 30% de la masse.

8 COMPLÉMENT NUMÉRIQUE (PYTHON)

Remarque. Le programme ne prévoit aucune capacité numérique exigible dans cette partie; le programme ci-dessous est un complément, utile pour vérifier un calcul ou tracer un réseau d'isothermes.

```
1 import numpy as np
2 R, M = 8.314, 18.0e-3 # eau
3
4 def titre(v, vl, vv): # theoreme des moments
5     return (v - vl) / (vv - vl)
6
7 print(titre(0.50, 1.044e-3, 1.673)) # -> 0.2984
8
9 v = np.linspace(0.05, 2.0, 400) # m^3/kg : isothermes du gaz parfait
10 for T in (373.15, 473.15, 573.15):
11     P = R * T / (M * v) # P = r T / v avec r = R/M
```

9 DÉMONSTRATIONS ET RÉSULTATS À SAVOIR REFAIRE

- **Libre parcours moyen** $\ell = 1/(n^* \pi d^2)$: compter les chocs subis par une molécule parcourant un cylindre de section πd^2 , puis $\ell = u^* / \nu_{\text{choc}}$; application numérique dans l'air à 1 bar.
- **Équation d'état du gaz parfait à partir des grandeurs cinétiques** : partir de $P = \frac{1}{3} n^* m u^{*2}$ et de $\frac{1}{2} m u^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$, éliminer u^* , puis utiliser $N = n N_A$ et $R = N_A k_B$; en déduire $u^* = \sqrt{3RT/M}$ et son application numérique (air, 300 K).
- **Énergie interne du gaz parfait monoatomique** $U = \frac{3}{2} nRT$: sommer les énergies cinétiques d'agitation et utiliser l'interprétation microscopique de la température.
- **Pression imposée par un piston** : bilan des forces sur le piston à l'équilibre.
- **Théorème des moments** : extensivité du volume, $V = m_\ell v_\ell + m_v v_v$, division par m .
- **Positionnement des phases** dans les diagrammes (P, T) et (P, v) , et allure des isothermes en coordonnées d'Amagat.

► SAVOIR-FAIRE

- Définir l'échelle mésoscopique, justifier sa nécessité, citer un ordre de grandeur de libre parcours moyen ; préciser, sur un exemple, les paramètres d'un état microscopique et d'un état macroscopique.
- Calculer u^* , V_m , ℓ , n^* dans un gaz, et contrôler les ordres de grandeur.
- Identifier un système ouvert, fermé ou isolé ; classer les variables d'état en intensives et extensives.
- Calculer une pression par une condition d'équilibre mécanique, une température par une condition d'équilibre thermique.
- Utiliser $PV = nRT$ (unités SI !) et exploiter $U_m = U_m(T)$ pour le gaz parfait et pour la phase condensée incompressible et indilatable.
- Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre liquide et gaz ; comparer un gaz réel au gaz parfait en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.
- Analyser un diagramme (P, T) expérimental ; positionner les phases dans (P, T) et dans (P, v) ; déterminer la composition d'un mélange diphasé par le théorème des moments.

■ FORMULAIRE — Les relations à connaître par cœur

- Échelles : $n^* = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T}$; $\ell = \frac{1}{n^* \pi d^2} = \frac{k_B T}{\pi d^2 P}$; distance intermoléculaire $(n^*)^{-1/3}$.
- Cinétique : $P = \frac{1}{3} n^* m u^{*2}$; $\frac{1}{2} m u^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$; $u^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$.
- Gaz parfait : $PV = nRT = N k_B T$; $Pv = \frac{R}{M} T$; $U = \frac{3}{2} nRT$ (monoatomique), $U_m = U_m(T)$ (tout gaz parfait).
- Phase condensée idéale : $v = \text{cte}$; $dU = mc \, dT$; $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Diphasé : $x_v = \frac{m_v}{m}$; $v = (1 - x_v)v_\ell + x_v v_v$; $x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell}$; $P = P_{\text{sat}}(T)$.
- Constantes : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.
- Repères : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (20 °C, 1 bar) ; $u^* \approx 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (air, 300 K) ; $\ell \approx 0,1 \mu\text{m}$; eau : Tr = (0,01 °C, 611 Pa), C = (374 °C, 221 bar).

✗ PIÈGES

- Utiliser des degrés Celsius, des litres ou des bars dans $PV = nRT$: **toujours convertir en kelvins, mètres cubes et pascals**.
- Confondre n (quantité de matière, en mol) et n^* (densité particulière, en m^{-3}), ou v (volume massique) et V_m (volume molaire).
- Croire que « gaz parfait » signifie « monoatomique » et écrire $U = \frac{3}{2} nRT$ pour du dioxygène (c'est $\frac{5}{2} nRT$).
- Appliquer la loi du gaz parfait à une vapeur saturante pour en déduire la pression, ou traiter P et T comme indépendantes pour un corps pur diphasé : elles sont liées par $P = P_{\text{sat}}(T)$.
- Confondre le diagramme (P, T) (où le domaine diphasé est une *courbe*) et le diagramme de Clapeyron (P, v) (où c'est une *surface* sous la courbe de saturation).
- Lire le titre en vapeur à l'envers : x_v se mesure depuis la courbe d'ébullition. Contrôler sur un cas limite.
- Croire que la température monte pendant l'ébullition : un palier se parcourt à T et P constantes.
- Confondre équilibre thermodynamique et régime stationnaire ; oublier qu'un système fermé n'est pas isolé.
- Parler de la température d'une seule molécule, ou compter l'énergie cinétique d'ensemble (vent) dans T .
- Oublier que les isothermes d'Amagat d'un gaz parfait sont *horizontales* (et non des hyperboles).