



CHAPITRE 1 : Description macroscopique d'un système thermodynamique à l'équilibre

La thermodynamique est une science née au XIX^{ème} siècle qui étudie les propriétés de la matière à l'échelle macroscopique. Son champ d'application est extrêmement vaste : moteurs et centrales électriques thermiques, dispositifs réfrigérateurs destinés à produire du froid, etc. ce chapitre présentera des modèles thermodynamiques simples pour un corps pur dans l'état solide, liquide ou gaz. On envisagera aussi le cas où deux de ces états coexistent.

1. Descriptions microscopique et macroscopique de la matière

1.1. Les phases solide, liquide et gaz

1.1.1. Aspect macroscopique

La matière existe principalement dans trois états bien connus : solide, liquide et gaz. Ces états appelés aussi phases, sont caractérisés d'après l'expérience commune, de la manière suivante :

- un solide a une forme propre et un volume propre invariables ;
- un liquide n'a pas de forme propre (il épouse la forme d'un récipient) mais il a un volume propre invariable ;
- un gaz n'a ni volume propre, ni forme propre (il occupe tout le volume qui lui est offert).

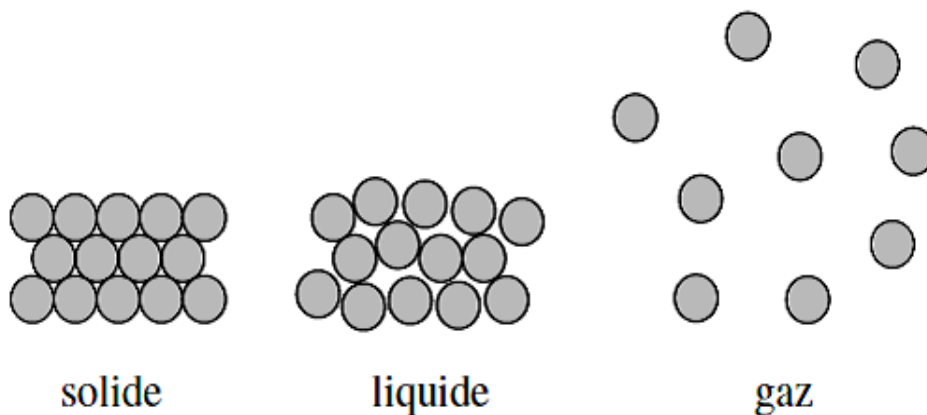
Les phases solide et liquide ont des masses volumiques du même ordre de grandeur, 1000 fois supérieure à l'ordre de grandeur de la masse volumique d'un gaz (par exemple, la masse volumique de l'eau vaut 1.10^3kg.m^{-3} et la masse volumique de l'air dans les conditions normales de température et de pression vaut $1,29 \text{kg.m}^{-3}$. Pour cette raison ces deux phases sont appelées **phases condensées**. Les phases liquide et gaz peuvent s'écouler ; elles sont appelées **phases fluides**. La phase gaz est parfois appelé vapeur.

1.1.2. Aspect microscopique

La matière est constituée de particules microscopiques qui peuvent être des atomes (cas des gaz rares tels que le néon Ne, des métaux), des molécules (cas du diazote N_2 , de l'eau H_2O) ou des ions (cas d'un sel comme le chlorure de sodium NaCl). A l'échelle de ces particules,

appelée échelle microscopique, les états solide, liquide et gaz se différencient par leur structure :

- dans un solide, les particules occupent des positions d'équilibre bien définies et régulièrement disposées dans l'espace. Le solide représente un ordre moléculaire à longue portée.
- dans un liquide, les particules occupent des positions aléatoires. La distance moyenne entre particules est comme dans le solide, de l'ordre de la taille des particules. Il existe un ordre moléculaire à courte portée seulement.
- dans un gaz, la distance moyenne entre particules est bien grande que leur taille. Il n'y a pas d'ordre moléculaire.



1.2. Agitation thermique

Les particules sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique. On parle d'agitation thermique à cause du caractère désordonné de ces mouvements. Dans un solide, les particules microscopiques vibrent autour de leur position d'équilibre. Dans un liquide ou un gaz les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement.

1.3. Echelles microscopique, mésoscopique et macroscopique

A notre échelle, tout échantillon de matière contient un très grand nombre de particules élémentaires (atomes ou molécules), nombre dont l'ordre de grandeur est donné par le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. On distingue trois échelles de longueurs :

- l'échelle macroscopique est notre échelle, son échelle de grandeur est 1 m. À cette échelle, la matière paraît continue.



- l'échelle microscopique est celle des particules élémentaires du système. Son ordre de grandeur est 10^{-10} m. À cette échelle, la matière est discontinue.
- l'échelle mésoscopique est une échelle intermédiaire, à la fois très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique. Un volume de taille mésoscopique contient un très grand nombre de particules. À cette échelle, la matière apparaît encore comme continue.

1.4. Point de vue thermodynamique

En thermodynamique, on se place à l'échelle macroscopique (ou éventuellement mésoscopique). À cette échelle, on ne perçoit pas les constituants microscopiques individuellement mais uniquement des effets moyens dus à un très grand nombre de particules. Ainsi on ne voit aucun mouvement provenant de l'agitation thermique parce qu'il y a autant de particules ayant une vitesse \vec{v} donnée que de particules ayant la vitesse $-\vec{v}$.

2. Système thermodynamique, variables d'états

On appelle système thermodynamique tout système constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques. Un échantillon de matière de taille macroscopique est un système thermodynamique. Un échantillon de matière de dimensions mésoscopique est aussi un système thermodynamique. Choisir un système (on dit aussi « isoler » un système) revient à partager par l'esprit le monde en deux : d'une part le système choisi et d'autre part le reste de l'univers que l'on dénomme extérieur. La surface fermée qui délimite le système est appelée **surface de contrôle**. Tout ce qui est à l'extérieur de la surface de contrôle ne fait pas partie du système. **Un système fermé est un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur. Dans le cas contraire on parle de système ouvert. Un système est dit isolé s'il échange ni de la matière et ni de l'énergie avec l'extérieur.**

Remarque : dans le cas d'un système isolé, rien, ni matière, ni énergie, ne traverse la surface de contrôle.

2.2. Variables d'états

Les variables d'état sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique. Ce sont les grandeurs que l'on peut définir et mesurer pour le système. Parmi ces grandeurs, il y a d'abord les grandeurs mécaniques, masse du système m , volume du système V , vitesse macroscopique qui sont définissables indépendamment de la nature moléculaire de la matière. La thermodynamique utilise deux variables d'états, pression

P et la température T qui n'existent pas en mécanique et sont issues de phénomènes à l'échelle microscopique.

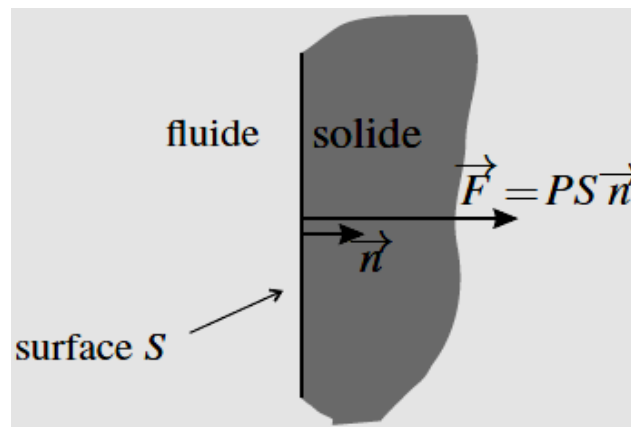
2.2.1. Pression

La pression mesure à l'échelle macroscopique l'effet des chocs des molécules en mouvement sur la paroi d'un récipient ou la membrane sensible d'un capteur de tension. Par leurs chocs, les molécules exercent une force sur la paroi. Cette force fluctue et on mesure, à l'échelle macroscopique, que sa valeur moyenne. Cette force est la force de pression. Elle est orthogonale à la surface, dirigée vers l'intérieur de la paroi et de norme proportionnelle à la surface. On définit la pression ainsi :

Un fluide en contact avec une paroi solide plane de surface S exerce sur celle-ci une force :

$$\vec{F} = PS \vec{n}$$

où P est la pression du fluide et \vec{n} le vecteur orthogonal à la paroi dirigée vers l'intérieur de celle-ci. La pression se mesure en Pascal, de symbole P_a : $1 P_a = 1 N \cdot m^{-2}$.



2.2.2. Température

La température est une grandeur mesurable à l'échelle macroscopique qui correspond à l'énergie cinétique qu'ont les particules microscopiques constituant la matière dans leur mouvement désordonné d'agitation thermique. La mesure de la température est fondée sur le postulat que deux systèmes en contact et en équilibre thermodynamique ont la même température. La température absolue T se définit à partir de la propriété des gaz d'avoir un comportement de gaz parfait lorsque la pression tend vers 0. Elle se mesure en Kelvin, de symbole K . On utilise couramment les degrés Celsius de symbole $^{\circ}C$. Le lien entre la température T en Kelvin et la température θ en degré Celsius est :

$$T = 273,15 + \theta$$

2.2.3. Variables d'état d'un échantillon pur

Les variables d'état d'un échantillon de corps pur dans une seule phase sont : la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n ou la masse m . La quantité de matière est donnée par la relation : $n = \frac{m}{M}$ où M est la masse molaire.

2.2.4. Variables extensives

Si l'on mélange deux volumes d'eau V identiques à la même température T . On obtient un volume $2V$ d'eau à la température T . Le volume et la température sont des variables de natures différentes : le volume est une variable extensive et la température une variable intensive.

Une variable extensive est une variable X qui dépend de la taille du système. Si l'on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 identiques caractérisés par les valeurs $X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$. La valeur de X pour le système $\Sigma_1 + \Sigma_2$ est :

$$X_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2} = 2X_{\Sigma_1}$$

Le volume V , le nombre de particules microscopiques N , la quantité de matière $n = m/\mathcal{N}_A$ qui s'exprime en moles et la masse m sont des variables d'état extensives.

2.2.5. Variables intensives

Une variable intensive est une variable X qui ne dépend pas de la taille du système. Si l'on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 identiques caractérisés par les valeurs $Y_{\Sigma_1} = Y_{\Sigma_2}$. La valeur de Y pour le système $\Sigma_1 + \Sigma_2$ est :

$$Y_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = Y_{\Sigma_1} = Y_{\Sigma_2}$$

La pression P , la température T sont deux variables intensives.

2.2.6. Grandeurs extensives d'un corps pur monophasé

On suppose que le système est un échantillon de corps pur dans une seule phase. Toute grandeur extensive X relative à Σ peut s'exprimer en utilisant :

- La quantité de matière n dans le système et la grandeur molaire X_m par la formule :

$$X = nX_m$$

- La masse m dans le système et la grandeur massique x par la formule :

$$X = mx$$

Remarque : les grandeurs molaires X_m et massiques x sont des grandeurs intensives car elles sont le quotient de deux grandeurs extensives. On définit ainsi le volume molaire :

$$V_m = \frac{V}{n}$$

et le volume massique:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

où $\rho = m/V$ est la masse volumique.

Les grandeurs molaires et massiques d'usage courant sont rassemblés dans le tableau suivant :

Grandeur extensive	Notation	Grandeur molaire	Grandeur massique
Volume	V	V_m	$v = \frac{1}{\rho}$
Masse	m	M	1
Quantité de matière	n	1	$\frac{1}{M}$
Energie interne	U	U_m	u
Capacité thermique	C_V	$C_{V,m}$	c_V

3. Equilibre thermodynamique

3.1. Définition

Tout système thermodynamique abandonné à lui-même tend vers un état d'équilibre dans lequel ses variables d'état ne change plus.

Un système thermodynamique à l'équilibre est un système dont les variables d'état sont toutes définies et constantes dans le temps.

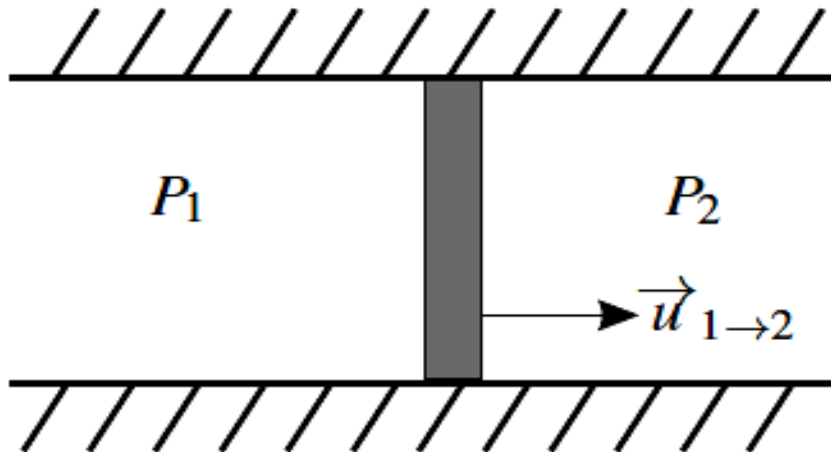
3.2. Condition d'équilibre

L'équilibre thermodynamique d'un système implique que soient réalisées les trois conditions d'équilibre suivantes :

- La condition d'équilibre mécanique
- La condition thermique
- La condition d'équilibre de diffusion

3.2.1. Equilibre mécanique

La condition d'équilibriumécanique suppose l'absence de tout mouvement macroscopique de matière dans le système. Elle impose aussi que la somme des forces appliquées soit nulle sur toutes les parties mobiles dans le système et à la frontière du système. Par exemple, les forces appliquées sur une paroi mobile de surface S séparant deux gaz de pressions P_1 et P_2 sont :



- la force de pression exercée par le gaz à la pression P_1 qui s'écrit : $P_1 S \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ où $\vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ est un vecteur unitaire dirigé du côté 1 du piston vers le côté 2 ;
- la force de pression exercée par le gaz à la pression P_2 qui s'écrit : $-P_2 S \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$
- d'autres forces éventuelles (force de frottement, poids,...) dont la résultante suivant le vecteur $\vec{u}_{1 \rightarrow 2}$ s'écrit $F_{1 \rightarrow 2} \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$.

La condition d'équilibriumécanique de la paroi s'écrit :

$$0 = P_1 S - P_2 S + F_{1 \rightarrow 2} \Rightarrow P_1 = P_2 - \frac{F_{1 \rightarrow 2}}{S}$$

Si la paroi se déplace sans frottement et si aucune force autre que les forces de pression ne s'y applique $F_{1 \rightarrow 2} = 0$, et dans ce cas la condition d'équilibre est : $P_1 = P_2$.

3.2.2. Equilibre thermique

La condition d'équilibre thermique impose l'égalité de températures dans tout le système. Elle impose aussi l'égalité entre la température du système et la température du milieu extérieur autour du système (qui doit être uniforme elle aussi).

- deux corps mis en contact tendent à acquérir un état d'équilibre thermique, ils sont alors à la même température.
- deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps sont en équilibre thermique entre eux.

- l'état d'équilibre thermique correspond à une température intermédiaire entre les températures des deux corps.

3.2.3. Equilibre de diffusion

Cette condition intervient lorsque le système est un échantillon de corps pur diphasé (c'est à dire sous deux phases physiques différentes). Elle impose une relation entre la pression P et la température T dans le système.

4. Equation d'état

4.1. Définition

On appelle équation d'état une relation vérifiée par les variables d'état du système à l'équilibre. Dans le cas d'un échantillon de matière sous une seule phase, il s'agit d'une relation liant la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n qui peut s'écrire symboliquement :

$$f(T, P, V, n) = 0$$

Remarque : l'équation d'état est un renseignement très utile quand on cherche à déterminer l'ensemble des variables d'état du système dans un état d'équilibre inconnu.

4.2. Equation d'état d'un gaz parfait, Modèle de gaz réel

4.2.1. Le modèle du gaz parfait

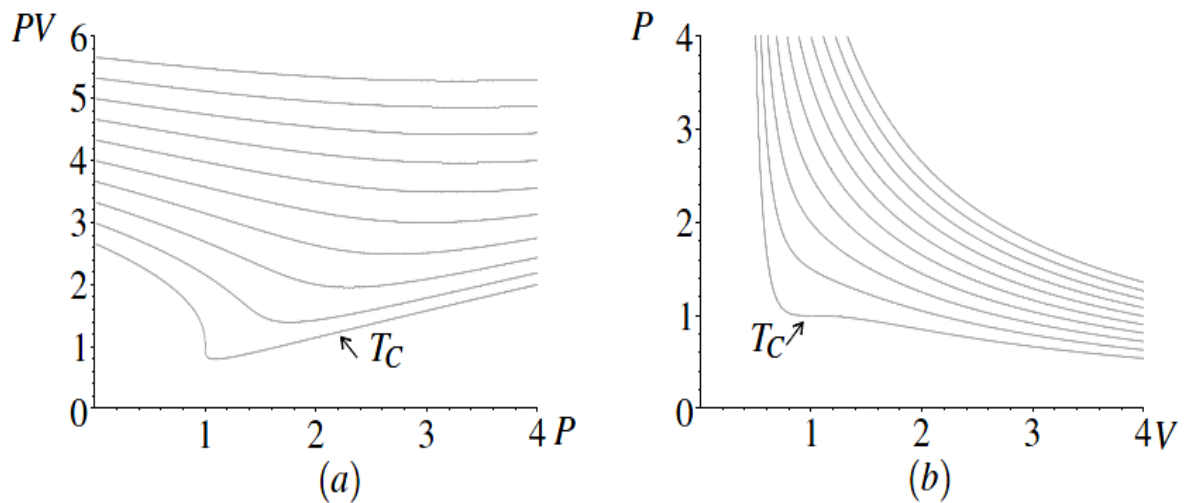
Le gaz parfait est un gaz théorique idéal composé de molécules ponctuelles qui n'ont aucune interaction entre elles. Ce modèle correspond à peu près à la réalité si les molécules sont très éloignées les unes des autres, c'est-à-dire si le volume molaire du gaz V_m tend vers l'infini. L'équation d'état du gaz parfait s'écrit :

$$PV = nRT$$

P : pression en Pa ; V : volume (m^3) ; n : quantité de matière (mol) ; $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: constante des gaz parfaits ; T : température en K.

4.2.2. Validité du modèle du gaz parfait

Comme dit précédemment, le modèle du gaz parfait doit s'appliquer si le volume molaire V_m tend vers l'infini soit d'après l'équation d'état du gaz parfait, si la pression P tend vers 0. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement. La figure suivante permet de comparer le comportement d'un gaz réel à celui d'un gaz parfait. Elle représente des courbes isothermes dans le diagramme d'Amagat et dans le diagramme de Clapeyron.



Le diagramme d'Amagat est un diagramme (PV, P) ce qui signifie que l'axe des ordonnées correspond au produit PV et l'axe des abscisses à la pression P . En thermodynamique, il est d'usage de désigner les diagrammes par le couple (ordonnée, abscisse) soit dans l'ordre inverse de l'usage des mathématiciens. Les courbes représentées sont des isothermes. Pour tracer expérimentalement une isotherme dans ce diagramme, on maintient un échantillon de gaz à température constante T_0 , on fait varier par étapes le volume V , on mesure la pression P et on porte le point d'abscisse P et d'ordonnée PV sur le diagramme. On construit ainsi l'isotherme T_0 point par point.

Le diagramme de Clapeyron est un diagramme (P, V) ce qui signifie que l'axe des ordonnées correspond à la pression P et l'axe des abscisses au volume V . Pour tracer expérimentalement une isotherme dans ce diagramme, il faut maintenir un échantillon de gaz à température constante T_0 , faire varier par étapes le volume V et mesurer sa pression P , pour construire point par point l'isotherme T_0 .

Les gaz réels ne se comportent pas comme des gaz parfaits. Mais dans la limite où la pression tend vers 0, ils suivent approximativement la loi des gaz parfaits.

4.2.3. Equation d'état d'une phase condensée idéale

On appelle phase condensée un solide ou un liquide. Une phase condensée se distingue fortement d'un gaz par les caractères suivants :

- elle a une masse volumique nettement plus importante (d'où son nom de phase condensée) qui est typiquement 1000 fois plus grande que la masse volumique d'un gaz
- son volume diminue très peu lorsque la pression augmente : une phase condensée est très peu compressible



- son volume augmente très peu lorsque la température augmente : une phase condensée est très peu dilatable

Le modèle le plus simple est la phase condensée indilatable et incompressible dont le volume est une constante, indépendante de la température et de la pression. Son équation d'état s'écrit :

$$V = nV_{m,0}$$

où $V_{m,0}$ est le volume molaire qui a une valeur constante, indépendante de la température et de la pression.

4.2.4. Equations d'état des gaz réels : limitation du modèle du gaz parfait

Un modèle de gaz réel se déduit du modèle de gaz parfait en renonçant à deux hypothèses :

- diamètre nul des molécules
- absence d'interaction à distance

Ces deux hypothèses conduisent à deux types de correction de l'équation d'état du gaz parfait :

➤ Correction de volume : le covolume

Pour le gaz réel on admet que chaque molécule occupe un certain volume ($\approx 10^{-30} m^3$) ; le covolume b est le volume minimal occupé par une mole de gaz (les molécules étant amenées au contact). Le volume accessible à une mole de gaz, dans une enceinte de volume V est alors $(V - b)$. L'équation d'état des gaz devient :

$$P(V - b) = nRT$$

➤ Correction de pression

Pour tenir compte des forces d'interaction à distance, en moyennes attractives qui rendent les molécules plus proches les unes des autres que dans le cas d'un gaz parfait, il faut corriger le terme de pression. Cet effet étant équivalent à une légère compression, le terme correctif est de la forme a/V^2 où a est une constante positive dépendant du gaz considéré.

4.2.5. Un modèle de gaz réel : le gaz de Van Der Waals

Lorsque la densité moléculaire d'un gaz augmente, il n'est plus possible de négliger les interactions entre ses molécules. Il existe plusieurs équations du modèle de gaz réel mais celle qui décrit de façon satisfaisante le comportement de nombreux gaz réels est le modèle de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (\text{pour une mole})$$

Si le gaz réel comporte n moles dans un volume V le volume occupé par une mole est V/n . La pression et la température étant deux variables intensives, l'équation d'état d'un gaz de Van Der Waals pour n moles s'écrit :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT \quad \text{ou} \quad \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Pour $a = 0 = b$, on retrouve l'équation d'état du gaz parfait.

5. Energie interne, capacité thermique à volume constant

5.1. L'énergie interne U

5.1.1. Définition

Pour définir l'énergie interne d'un système thermodynamique Σ on se place dans un référentiel où Σ est macroscopiquement au repos, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique. L'énergie interne U du système thermodynamique Σ est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques de Σ . Elle comprend :

- l'énergie cinétique des particules microscopiques,
- l'énergie potentielle d'interaction de ces particules.

L'énergie interne se mesure en joules, de symbole J.

U dépend des variables d'état T, P, V, n du système Σ . C'est une fonction d'état du système :

$$U = U(T, P, V, n)$$

5.1.2. Propriétés

L'énergie interne est une fonction d'état **extensive** : pour un échantillon de corps pur monophasé, elle est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est aussi **additive**, ce qui s'écrit :

$$U_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$$

où $\Sigma_1 + \Sigma_2$ désigne la réunion des systèmes Σ_1 et Σ_2 .

5.2. La capacité thermique à volume constant C_V

La capacité thermique à volume constant est définie par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_V (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

La capacité thermique à volume constant est une grandeur extensive et additive. Pour un échantillon de corps pur, dont la taille est donnée par la quantité de matière n elle se calcule par :

$$C_V = nC_{V_m}$$

où C_{V_m} est la capacité thermique molaire à volume constant qui s'exprime par :

$$C_{V_m} = \frac{C_V}{n} \quad (C_{V_m} \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)})$$

Si la taille est donnée par la masse m , on la calcule par :

$$C_V = mc_V$$

où c_V est la capacité thermique massique à volume constant qui s'exprime par :

$$c_V = \frac{C_V}{m} \quad (c_V \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)})$$

5.3. Cas d'un gaz parfait

5.3.1. Cas d'un gaz parfait monoatomique

L'expression gaz parfait monoatomique désigne un gaz dont les molécules sont réduites à des atomes (cas des gaz rares comme l'hélium et le néon). On admet que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est donnée par :

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

Pour un gaz parfait monoatomique on a :

$$C_V = \frac{3}{2} nR \quad ; \quad C_{V_m} = \frac{3}{2} R \quad ; \quad c_V = \frac{3 R}{2 M}$$

On définit aussi l'énergie interne molaire du gaz parfait monoatomique par :

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} RT$$

Elle ne dépend que de la température. Ce résultat est connu sous le nom de première loi de Joule et il est vérifié pour tous les gaz parfaits.

l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de la température: première loi de joule

5.3.2. Cas d'un gaz réel

On montre que pour un fluide réel:

$$U = U_{GP}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$
$$dU = C_V(T) + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

5.3.3. Première loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule : leur énergie interne molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire :

$$U_m = U_m(T)$$

La capacité thermique molaire à volume constant du gaz parfait est donc :

$$C_{V_m} = \left(\frac{dU_m}{dT} \right)_V$$

Pour un gaz parfait non monoatomique, C_{V_m} dépend à priori de la température, contrairement au cas du gaz parfait monoatomique. Cependant la plupart du temps, on travaille sur un domaine de température dans lequel C_{V_m} est une constante. On a alors :

$$U_m(T) = C_{V_m} T + \text{constante}$$

etsi la température varie de T_i à T_f la variation de l'énergie interne molaire, différence entre l'énergie interne molaire dans l'état final $U_{m,f}$ et dans l'état initial $U_{m,i}$ est :

$$\Delta U_m = U_{m,f} - U_{m,i} = C_{V_m} (T_f - T_i) \quad \text{car U est extensible}$$

5.4. Cas d'une phase condensée incompressible

5.4.1. Energie interne d'une phase condensée incompressible

Les phases condensées (solide et liquide) sont quasiment incompressibles. Ainsi, le volume molaire V_m est une constante $V_{m,0}$. L'énergie interne molaire U_m peut dépendre à priori de la température T et de la pression P . On admettra qu'une variation de pression est sans influence, non seulement sur le volume, mais aussi sur les autres propriétés thermodynamiques de la phase condensée incompressible, parmi lesquelles son énergie interne.

L'énergie interne d'une phase condensée (solide ou liquide) incompressible ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T)$$

La capacité thermique molaire à volume constant est donc :

$$C_{V_m} = \left(\frac{dU_m}{dT} \right)_V$$

On utilise souvent pour les phases condensées l'énergie interne massique $u(T)$ et la capacité thermique à volume constant massique :

$$c_V = \frac{du}{dT}$$

5.4.2. Capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant n'a pas la même valeur que pour un gaz parfait, elle peut être beaucoup plus grande. Par exemple, pour l'eau : $c_{V,\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, soit $C_{V_m,\text{eau}} = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. La capacité thermique molaire à volume constant de nombreux corps purs à l'état solide aux températures usuelles vérifie $C_{V_m} \cong 3R$ soit $C_{V_m} \approx 25 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce résultat est la loi empirique de Dulong et Petit.

5.4.3. Variation de l'énergie interne molaire entre deux températures

La capacité thermique à volume constant d'une phase condensée dépend en toute rigueur de la température. Cependant dans un domaine de température limité, on pourra la considérer comme quasiment constante et écrire la variation d'énergie interne molaire entre deux températures T_1 et T_2 de la manière suivante :

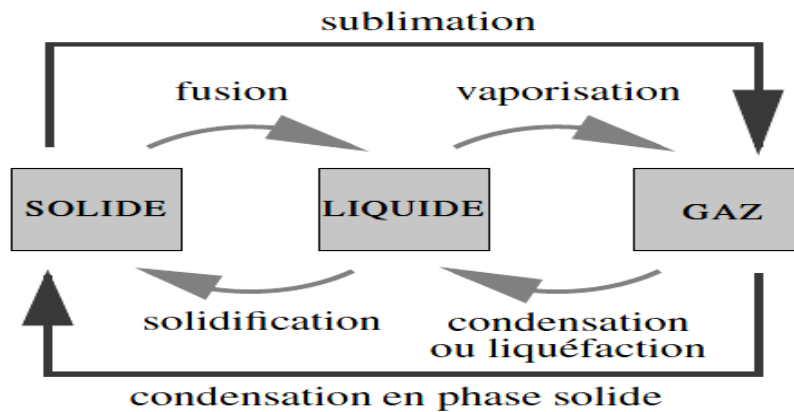
$$\Delta U_m = U_m(T_2) - U_m(T_1) = C_{V_m}(T_2 - T_1)$$

6. Corps pur diphasé en équilibre

Ce paragraphe est consacré aux systèmes diphasés, c'est-à-dire qui contiennent un corps pur simultanément dans deux phases physiques différentes.

6.1. Changements d'état physique

Lorsque la matière évolue d'un état physique (solide, liquide ou gaz) à un autre, on dit qu'il y a un changement d'état.



Les changements d'états ont une très grande importance. Ils interviennent dans des phénomènes naturels comme le cycle de l'eau qui fait alterner précipitation et évaporation. Dans la vie courante, certains appareils utilisent ces transformations tels que les réfrigérateurs, congélateurs, climatiseurs, pompes à chaleur....

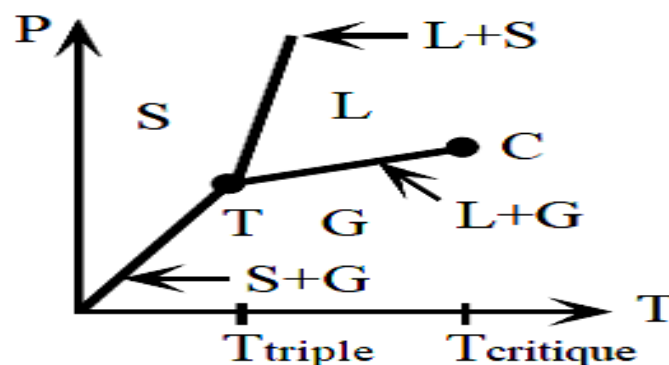
6.2. Equilibre entre 2 phases

On admet les propriétés suivantes :

- Pour tout changement d'état, sous une pression donnée, deux états physiques distincts d'un corps pur ne peuvent être en équilibre qu'à une température parfaitement déterminée. En d'autres termes sous une pression constante, la température reste constante pendant toute la durée d'un changement d'état.
- dans un diagramme $P = f(T)$, l'ensemble des points correspondant à un équilibre donné constitue **une courbe d'équilibre**. Cette courbe d'équilibre définit les domaines d'existences des 2 phases. De part et d'autre de la courbe d'équilibre, la pression ne peut varier indépendamment de la température que par rupture d'équilibre et disparition d'une phase.

6.3. Diagramme de phases(P, T)

Le tracé des courbes d'équilibre pression-température pour chaque équilibre physique définit le diagramme d'équilibre pression température du corps pur représenté par la figure suivante



- ✓ $T =$ point triple : les courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation se coupent au point triple T où coexistent les 3 états de la matière. Au point triple T , la pression et la température sont fixes. Exemple : les coordonnées du point triple de l'eau sont: $T_{\text{H}_2\text{O}}(273,16 \text{ K}; 611 \text{ Pa})$, celles du point triple du dioxyde de carbone sont : $T_{\text{CO}_2}(56,4 \text{ K}; 5,11 \text{ bar})$.
- ✓ La courbe de vaporisation est limitée dans le domaine des hautes pressions par le point critique C au delà duquel il n'est plus possible de distinguer l'état vapeur et l'état liquide. Au-delà de ce point critique, le corps pur est dans un état appelé état fluide ou fluide supercritique. Cet état fluide ne peut être qualifié ni de gazeux, ni de liquide. Les coordonnées P_C et T_C du point critique sont appelées pression critique et température critique. Exemple : les coordonnées du point critique de l'eau $C_{\text{H}_2\text{O}}(647,3 \text{ K}; 218,3 \text{ atm})$.

6.4. Variation d'état d'un système diphasé

On considère un système Σ en équilibre thermodynamique constitué par un corps pur simultanément sous deux phases différentes I et II . Quelles sont les variables d'état nécessaires pour décrire ce système à l'équilibre ?

Si l'on connaît la température T du système Σ on connaît sa pression puisqu'elle est nécessairement égale à $P_{I,II}(T)$, pression d'équilibre entre les phases I et II . De même si l'on connaît la pression P du système Σ on connaît sa température T puisqu'elle est telle que $P_{I,II}(T) = P$. Il faut un paramètre qui donne la proportion des phases I et II dans le système Σ .

On peut préciser les masses m_I et m_{II} respectives des deux phases, la masse du système étant $m = m_I + m_{II}$. On peut aussi donner les quantités de matière n_I et n_{II} respectives des deux phases, la quantité de matière du système étant $n = n_I + n_{II}$. On utilise souvent les titres massiques w_I et w_{II} respectives des phases I et II dans le système définis par :

$$\boxed{w_I = \frac{m_I}{m_I + m_{II}}} \text{ et } \boxed{w_{II} = \frac{m_{II}}{m_I + m_{II}}}$$

ou les titres molaires :

$$\boxed{x_I = \frac{n_I}{n_I + n_{II}}} \text{ et } \boxed{x_{II} = \frac{n_{II}}{n_I + n_{II}}}$$

Ces titres vérifient les relations :

$$\boxed{w_I + w_{II} = 1} \text{ et } \boxed{x_I + x_{II} = 1}$$

De plus, Métant la masse molaire du corps pur considéré, on a :

$$\left. \begin{array}{l} m_I = n_I M \\ m_{II} = n_{II} M \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\begin{cases} w_I = x_I \\ w_{II} = x_{II} \end{cases}}$$

L'état d'un échantillon de corps pur diphasé comportant les phases *I* et *II* est entièrement déterminé par les variables d'état suivantes :

- température T
- masse m ou quantité de matière n
- titre massique (ou molaires) x_{II} de la phase *II*.

Par exemple si l'on connaît (T, m, x_{II}) on en déduit :

- la pression qui est nécessairement : $P_{I,II}(T) = P$
- les masses des deux phases :

$$m_I = (1 - x_{II})m \quad \text{et} \quad m_{II} = x_{II}m$$

- les volumes des deux phases : $V_I = m_I v_I = (1 - x_{II})m v_I$ et $V_{II} = m_{II} v_{II} = x_{II}m v_{II}$ en notant v_I et v_{II} les volumes massiques respectifs des deux phases, et le volume du système :

$$\boxed{V = V_I + V_{II} = m(1 - x_{II})v_I + x_{II}m v_{II}}$$

- le volume massique global du système :

$$\boxed{v = \frac{V}{m} = (1 - x_{II})v_I + x_{II}v_{II}}$$

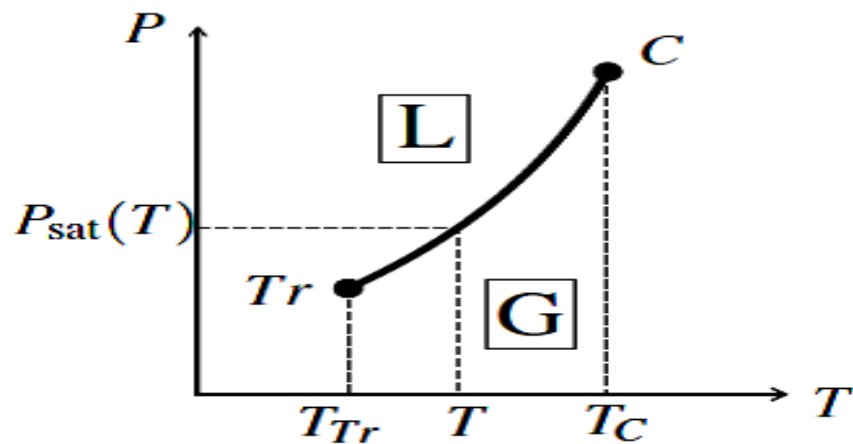
Remarque : le volume massique ou le volume molaire sera toujours une donnée. Dans le cas d'une phase gaz en équilibre avec une phase condensée *I*, soit c'est une donnée, soit on le calcule, en faisant l'hypothèse que c'est un gaz parfait, par l'une des formules :

$$\boxed{v_G = \frac{RT}{MP_{I-G}(T)}} \quad \text{ou} \quad \boxed{V_{m,G} = \frac{RT}{P_{I-G}(T)}}$$

7. Etude de l'équilibre Liquide-Gaz

On s'intéresse à l'équilibre entre un corps pur sous les formes liquide et gaz. Dans ce contexte, le gaz est fréquemment désigné par le mot vapeur.

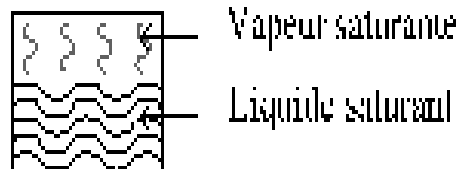
7.1. Pression de vapeur saturante



À la température T fixée, il existe un équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur. Cet équilibre correspond à une pression $P_{sat}(T)$ appelée pression de vapeur saturante. La courbe représentative de $P_{sat}(T)$ en fonction de T commence au point triple et se termine au point critique. Elle ne dépend que de la température.

✓ Corps pur à la température T :

- ❖ si $P < P_{sat}$, le corps pur existe en phase gazeuse (vapeur sèche)
- ❖ si $P > P_{sat}$, le corps pur existe en phase liquide
- ❖ si $P = P_{sat}$, il y a coexistence de liquide et de vapeur
- ❖ $P_{sat}(T)$ = pression maximale d'une phase vapeur et minimale d'une phase liquide à la température T



7.2. Variation de P_{sat} avec T

$P_{sat}(T)$ est une fonction croissante de la température. Pour l'eau, il existe des formules semi-empiriques ou approchées donnant la pression de P_{sat} en fonction de T :

- La formule de Dupré, qui est valable sur un large domaine de température :

$$\ln P_{sat} = A - \frac{B}{T} - C \ln T$$

où A , B et C sont des constantes

- La formule de Duperray ci-dessous, dans laquelle θ est la température en $^{\circ}\text{C}$ et qui est valable seulement autour de 100°C :

$$P_{sat} = P_0 \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^4 \text{ avec } P_0 = 1 \text{ bar et } \theta_0 = 100^\circ\text{C}$$

7.3. Température d'ébullition

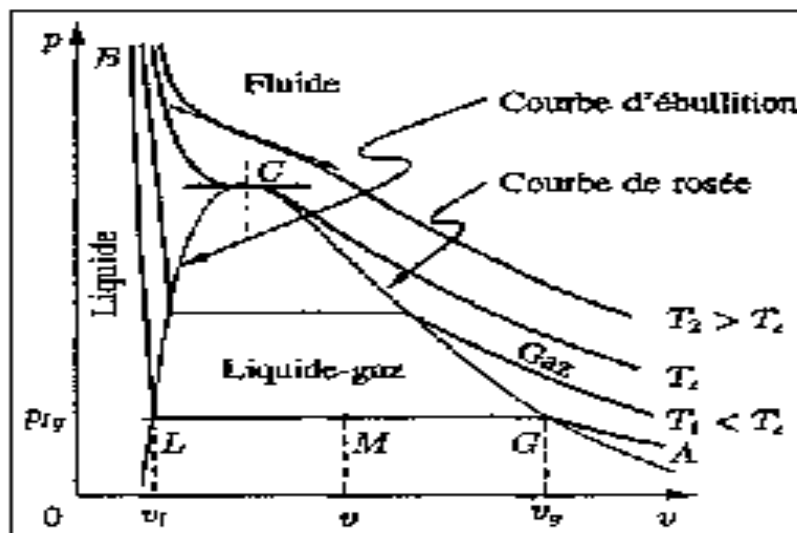
On appelle température d'ébullition sous la pression P la température $T_{eb}(P)$ telle que :

$$P_{sat}(T_{eb}(P)) = P$$

La température d'ébullition est une fonction croissante de la pression.

7.4. Isothermes d'Andrews

Ce sont les isothermes du corps pur en coordonnées de Clapeyron (P, v) où v est le volume massique.



On peut liquéfier un gaz par compression isotherme à condition d'être à $T < T_c$ où $T_c =$ **température critique**. Pour $T < T_c$ on distingue trois zones:

- ✓ $A \rightarrow C$ = Phase gazeuse seule (**vapeur sèche**)

Le point A correspond à la vapeur surchauffée. De A à G, on comprime le système. En G apparaît alors la première goutte de liquide : on dit qu'on a **une vapeur saturante**

- ✓ $G \rightarrow L$ = Palier isobare appelé **palier de liquéfaction** correspondant à l'équilibre liquide-gaz du corps pur.

En L disparaît la dernière bulle de gaz : on dit qu'on a du **liquide saturant**.

- ✓ $L \rightarrow B$ = Phase liquide, on comprime à nouveau le système.

- ✓ CA : Courbe de rosée (disparition de la dernière goutte liquide)

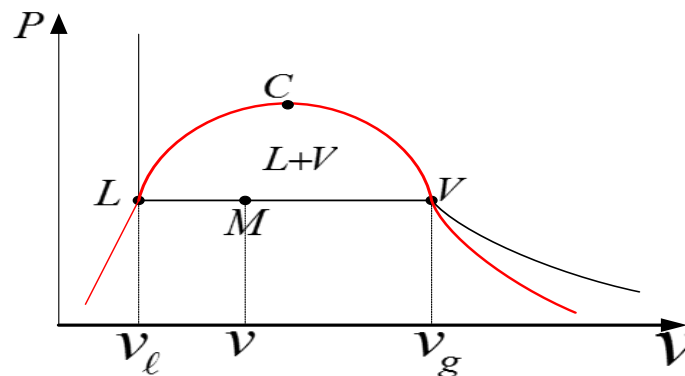
- ✓ Les deux courbes se rejoignent en C : c'est la courbe de saturation. La courbe de saturation est l'ensemble des extrémités LG.

- ✓ Pour $T > T_c$ on ne peut pas distinguer la phase liquide de celle du gaz ou encore il n'est pas possible d'obtenir le changement d'état : on parle de l'état fluide, c'est un fluide supercritique assimilable en première approximation à un gaz parfait.
- ✓ L'isotherme critique présente au point C un point d'inflexion à tangente horizontale. On a donc au point C :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

Ces deux égalités permettent de déterminer les coordonnées du point critique C d'un fluide d'équation $f(P, V, T) = 0$.

7.5. Composition du mélange liquide-gaz, Théorème des moments



Il est pratique d'étudier les isothermes de l'équilibre liquide-vapeur en représentant la pression P en fonction du volume massique $v = V/m$ du corps pur. Soit un mélange liquide-vapeur en équilibre à la température T représenté en coordonnées (P, v) par le point M . Soit L et V les extrémités de la courbe de saturation à cette température. On note :

- m_ℓ : masse du liquide
- v_ℓ : volume massique du liquide
- m_v : masse de vapeur
- v_v : volume massique de vapeur
- v_ℓ : volume massique du liquide
- $m = m_\ell + m_v$: masse totale du corps pur
- V : le volume total occupé par les deux états, c'est le volume occupé de la masse m du corps pur en M . V_L : volume occupé par la masse m_ℓ de liquide, V_V : volume occupé par la masse m_v de vapeur

$$V = mv = V_L + V_V = m_\ell v_\ell + m_v v_v$$

- Fraction massique de vapeur ou titre massique en vapeur :

$$x_v = \frac{m_v}{m}$$

- Fraction massique de liquide ou titre massique en liquide :

$$x_\ell = \frac{m_\ell}{m} = 1 - x_v$$

Divisons V par m on a :

$$\frac{V}{m} = v = \frac{m_\ell}{m} v_\ell + \frac{m_v}{m} v_v = x_\ell v_\ell + x_v v_v = x_\ell v_\ell + (1 - x_\ell) v_v = x_\ell v_\ell + v_v - x_\ell v_v$$

$$\Rightarrow v = x_\ell (v_\ell - v_v) + v_v \Rightarrow x_\ell = \frac{v - v_v}{v_\ell - v_v} \Rightarrow \begin{cases} x_\ell = \frac{v_v - v}{v_v - v_\ell} \\ x_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} \end{cases}$$

Ces résultats constituent le théorème des moments.

❖ Théorème des moments

Pour un équilibre liquide-vapeur donné en un point M , les fractions massiques de liquide et de vapeur en équilibre sont :

$$x_\ell = \frac{MV}{LV} \text{ et } x_v = \frac{LM}{LV}$$

où L et V sont les extrémités de la courbe de saturation.

- ✓ $LM =$ longueur d'un segment $= v - v_\ell$
- ✓ $MV =$ longueur d'un segment $= v_v - v$
- ✓ $LV =$ longueur d'un segment $= v_v - v_\ell$

7.6. Stockage des fluides

Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage des fluides. Si l'on souhaite stocker un fluide, il faut le stocker sous forme gazeuse. Ainsi lors d'un incendie, la température de la bouteille augmente, la pression augmentera faiblement. Il faut absolument éviter de stocker du liquide avec le fluide car dans ce cas-là, la variation de pression peut être très importante et faire exploser la bouteille.

Il est très important que le volume massique du fluide stocké soit supérieur au volume massique critique v_c ou encore que $T_{\text{ambiante}} < T_c$.