

Chapitre 1 : Système thermodynamique à l'équilibre

1. Description de la matière

1.1. Échelle macroscopique

La matière existe sous trois états physiques :

- solide
- liquide
- gazeux

Les observations expérimentales permettent d'effectuer les affirmations suivantes :

- un solide a un volume propre et une forme propre invariables (exemple : un glaçon mis dans un bocal vide ne prend pas la forme du bocal et ne change pas de volume)
- un liquide n'a pas de forme propre mais possède un volume propre invariable (exemple : si on met un certain volume d'eau liquide dans un bocal vide, celle-ci épouse la forme du récipient sans pour autant occuper tout le volume du bocal)
- un gaz n'a ni volume propre ni forme propre (exemple : de la vapeur d'eau placée dans un bocal vide occupera tout l'espace qui lui est offert)
- les masses volumiques de phases solide et liquide sont voisines et beaucoup plus grandes que les masses volumiques des gaz ($\rho_{eau} \approx 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho_{air} \approx 1,29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

On dit ainsi que :

- l'état solide est un état compact et condensé
- l'état liquide est un état fluide et condensé
- l'état gazeux est un état fluide non condensé

Ces différentes considérations s'appuient sur des expériences effectuées à notre échelle, l'échelle humaine ; on parle d'échelle macroscopique.

1.2. Échelle microscopique

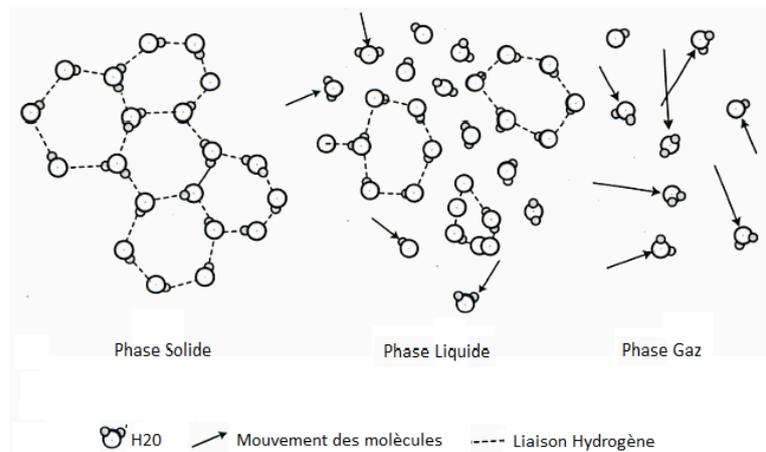
Afin de mieux comprendre les propriétés des différents états de la matière, on peut se placer à l'échelle des particules qui la constituent ; on parle d'échelle microscopique. On constate que les états solide, liquide et gaz n'ont pas la même structure.

À l'état solide, les particules occupent des positions fixes, régulièrement ordonnées dans l'espace. La distance moyenne entre particules est du même ordre de grandeur que leur taille.

À l'état liquide, la distance moyenne reste très proche de celle observée pour un solide mais les particules occupent des positions aléatoires.

Pour les états solide et liquide, les interactions entre particules (liaisons hydrogène ou de Van der Waals) sont responsables de la cohésion d'ensemble (états condensés).

À l'état gazeux, les particules sont beaucoup plus éloignées les unes des autres ; les interactions étant négligeables, elles sont donc libres.



1.3.Échelles d'étude

On retiendra qu'il existe trois échelles permettant la description de la matière :

- l'échelle macroscopique : c'est l'échelle humaine pour laquelle la distance caractéristique est de l'ordre de quelques millimètres à quelques mètres. À cette échelle, la matière est continue.
- l'échelle microscopique : c'est l'échelle des particules pour laquelle la distance caractéristique est de l'ordre de quelques $10^{-10} m$. À cette échelle, la matière est discontinue.
- l'échelle mésoscopique : il s'agit d'une échelle intermédiaire pour laquelle la distance caractéristique est de l'ordre de quelques micromètres. Un volume de taille mésoscopique comprend un nombre très important de particules, ce qui permet comme on le verra par la suite de définir localement des variables thermodynamiques comme la température, tout en permettant à ces variables d'évoluer d'un point à un autre.

2. Approche microscopique d'un gaz

2.1.Bases de la théorie cinétique des gaz

La théorie cinétique a pour objectif de déterminer le comportement macroscopique d'un gaz en fonction de ses caractéristiques microscopiques. Cette approche, basée sur les statistiques, s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- Chaos moléculaire : les molécules sont en mouvement incessant et subissent des chocs entre elles et avec les parois. Elles ont ainsi un mouvement désordonné avec une trajectoire de type ligne brisée.
- Hypothèse ergodique : il n'est pas possible de connaître la vitesse de chacune des particules de gaz vu leur nombre très important. On s'intéressera donc ici à la distribution des vitesses en moyenne, c'est-à-dire à la probabilité qu'à une particule d'avoir une certaine vitesse.

Toutefois, on peut imaginer deux façons d'établir la valeur moyenne de la vitesse :

- On fixe t et on calcule la vitesse moyenne sur un nombre $N \gg 1$ de particules. On parle alors de moyenne spatiale.

$$\langle \vec{v} \rangle_{spatiale} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$$

- On considère une unique particule pour laquelle on relève la vitesse à p instants t_j ($p \gg 1$) et on calcule la vitesse moyenne. On parle alors de moyenne temporelle.

$$\langle \vec{v} \rangle_{\text{temporelle}} = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^p \vec{v}(t_j)$$

L'hypothèse ergodique suppose que ces deux moyennes sont identiques.

- Modèle microscopique du gaz parfait : le gaz parfait est un gaz théorique idéal composé de molécules qui n'ont aucune interaction entre elles. Ce modèle est une bonne approximation de la réalité si les molécules de gaz sont très éloignées les unes des autres (donc pour un volume molaire tendant vers l'infini).

Ces hypothèses entraînent deux conséquences importantes pour un gaz à l'équilibre thermodynamique (voir chapitre 4) :

- Homogénéité : les propriétés du gaz (et donc la distribution des vitesses) ne dépendent pas du point considéré .
- Isotropie : les différentes directions de l'espace sont équivalentes. Ainsi, la distribution des vitesses est isotrope.

2.2. Libre parcours moyen et vitesse quadratique moyenne

On appelle libre parcours moyen \bar{l} d'une particule, la distance moyenne parcourue entre deux chocs.

À pression et température usuelles, on a $\bar{l} \approx 70 \text{ nm}$ soit environ 200 fois la taille d'une particule.

On définit la vitesse quadratique moyenne, notée v^* , comme la racine carrée de la moyenne du carré de la vitesse.

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

À pression et température usuelles, on a $v^* \approx 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice : Exprimer la moyenne $\langle v_x^2 \rangle$ du carré de la projection de la vitesse sur l'axe \vec{u}_x en fonction de la vitesse quadratique moyenne v^* .

Correction : par définition, on a que

$$v^{*2} = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

Le fait que la distribution de vitesse soit isotropique implique que : $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

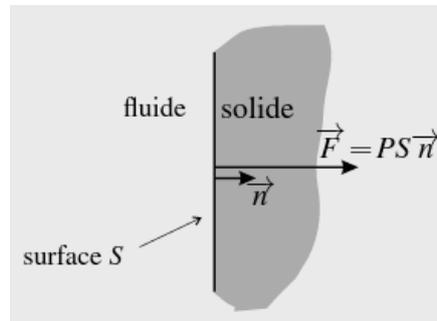
Il s'ensuit que l'on a :

$$v^{*2} = 3 \langle v_x^2 \rangle \text{ soit } \langle v_x^2 \rangle = \frac{v^{*2}}{3}$$

2.3. Pression cinétique

Suite au choc des particules en mouvement sur la paroi d'un récipient ou la membrane d'un capteur de pression, celles-ci exercent une force telle qu'en moyenne :

- la force est normale à la paroi, dirigée vers l'intérieur de celle-ci
- la norme de la force est proportionnelle à la surface de la paroi



Ces caractéristiques sont résumées dans la formule

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

où le coefficient de proportionnalité P est appelé pression et s'exprime en Pascal (Pa).

Remarque : la notion de pression n'a de sens que pour les fluides (gaz ou liquide) pour lesquels les particules constitutives sont en mouvement ; on ne parle donc pas de pression pour un solide.

Pour donner une explication microscopique de la pression, on utilise le modèle unidimensionnel très simplifié suivant :

- Le gaz considéré est un gaz monoatomique
- Les particules (atomes) ne se déplacent que suivant la direction \vec{u}_x dans le sens positif ou négatif
- Toutes les particules ont une vitesse de même norme prise égale à v^*

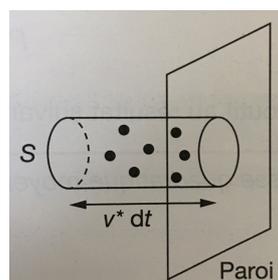
Lors d'un choc, une particule de masse m heurte la paroi avec une vitesse $\vec{v}_i = v^* \vec{u}_x$ et repart avec une vitesse opposée. La variation de quantité de mouvement $\overrightarrow{\Delta p_{particule,1 choc}}$ après ce choc est donnée par :

$$\overrightarrow{\Delta p_{particule,1 choc}} = m\vec{v}_f - m\vec{v}_i = -2mv^* \vec{u}_x$$

Le principe des actions réciproques assure que la variation de quantité de mouvement de la paroi est l'opposé de cette quantité soit :

$$\overrightarrow{\Delta p_{paroi,1 choc}} = 2mv^* \vec{u}_x$$

On note n^* la densité articulaire c'est-à-dire le nombre de particules par unité de volume.



Entre deux instants voisins t et $t + dt$, le nombre de chocs dN subis par une surface S de la paroi correspond au nombre de particules se trouvant dans le cylindre de base S , de hauteur $v^* dt$ et se déplaçant vers la paroi soit :

$$dN = Sv^* dt \times \frac{n^*}{2}$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ tient compte du fait que la moitié des particules dans le volume concerné s'éloigne de la paroi et donc ne peuvent la heurter.

On peut ainsi déduire la variation $d\vec{p}_{paroi}$ de quantité de mouvement de la paroi pendant dt .

$$d\vec{p}_{paroi} = Sv^* dt \times \frac{n^*}{2} \times 2mv^* \vec{u}_x = n^* mv^{*2} S dt \vec{u}_x$$

La deuxième loi de Newton appliquée à la paroi permet ainsi d'exprimer la résultante des forces qui lui sont appliquées :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}_{paroi}}{dt} = n^* mv^{*2} \times S \vec{u}_x$$

Il s'ensuit une expression de la pression dite cinétique :

$$P = n^* mv^{*2}$$

En réalité, un modèle prenant en compte la variété des vitesses des particules mène à un facteur $\frac{1}{3}$ supplémentaire soit :

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

2.4. Température cinétique

La température traduit l'agitation thermique des particules constituant le système. La température absolue T , en degré Kelvin (K), est définie de telle manière que lorsque $T = 0 K$, toutes les particules sont alors à l'arrêt.

L'échelle Celsius ($^{\circ}C$) est, quant à elle, définie comme une échelle centésimale définie à partir des températures de fusion et d'évaporation de l'eau pure (à la pression atmosphérique).

$$\theta_1 = 0^{\circ}C \text{ et } \theta_2 = 100^{\circ}C$$

La température absolue T est liée à la température en degré Celsius θ par la relation :

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

Dans le cas d'un gaz parfait, on a :

$$PV = nRT$$

Où n est la quantité de matière et R la constante des gaz parfait liée à la constante de Boltzmann par la relation $R = N_A k_B$ (avec N_A le nombre d'Avogadro). On a ainsi :

$$n^* = \frac{n \times N_A}{V}$$

Par remplacement dans l'équation d'état des gaz parfaits, on obtient :

$$P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2} = n^* k_B T$$

Sachant que la masse molaire du gaz est donnée par la relation :

$$M = m \times N_A$$

on déduit la relation suivante entre la température dite cinétique et la vitesse quadratique moyenne :

$$v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Exercice : Calculer explicitement la vitesse quadratique moyenne des atomes de néon dans l'air à température usuelle $\theta = 15^\circ C$. On donne $M(N) = 20 \text{ g.mol}^{-1}$ et $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Correction : $v^* = 510 \text{ m.s}^{-1}$

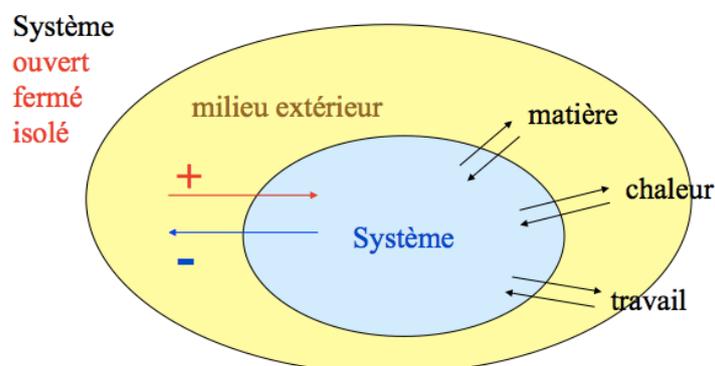
3. Système thermodynamique

3.1. Définitions

On appelle système thermodynamique un ensemble de particules contenues dans une portion d'espace délimitée par une surface fermée Σ dite de contrôle. Tout ce qui se trouve en-dehors du système est appelé milieu extérieur. La réunion du système et du milieu extérieur forme l'univers.

On différencie :

- un système ouvert : système pouvant échanger de la matière et/ou de l'énergie (sous forme de travail ou de chaleur) avec le milieu extérieur
- un système fermé : système ne pouvant échanger que de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur
- un système isolé : système ne pouvant échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur



3.2. Description - Variables d'état - Équation d'état

La description d'un système thermodynamique s'effectue par la donnée de grandeurs macroscopiques permettant de décrire son état ; on parle de variables ou paramètres d'état. On trouve parmi ces grandeurs :

- des grandeurs mécaniques : le volume du système, la masse du système, la vitesse macroscopique du système (vitesse d'ensemble), la quantité de matière...
- des grandeurs issues de phénomènes microscopiques dites thermodynamique : la température et la pression

L'intérêt de la thermodynamique réside dans le fait que la description d'un système macroscopique peut se rapporter à la donnée d'un nombre restreint de variables d'état entre lesquelles il est en général possible de trouver un lien.

Exemple : pour un gaz parfait, on a $PV = nRT$

La relation liant les paramètres d'état d'un système thermodynamique se nomme équation d'état.

2.3. Grandeurs extensives et intensives

Les grandeurs macroscopiques d'un système thermodynamique sont réparties en deux catégories :

- les grandeurs extensives
- les grandeurs intensives

Une grandeur macroscopique X sera dite extensive si, lors de la réunion Σ de deux systèmes identiques Σ_1 et Σ_2 , on a :

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

Exemples : la masse, la quantité de matière, le volume... sont des grandeurs extensives

Une grandeur macroscopique X sera dite intensive si, lors de la réunion Σ de deux systèmes identiques Σ_1 et Σ_2 , on a :

$$X_{\Sigma} = X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$$

Exemples : la température, la pression... sont des grandeurs intensives

Propriété importante : le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive

Démonstration : soient (X, Y) un couple de variables extensives. On note Z la grandeur construite à partir du rapport de X et Y .

$$Z = \frac{X}{Y}$$

Lors de la réunion de deux systèmes identiques Σ_1 et Σ_2 , on a :

$$Z_{\Sigma} = \frac{X_{\Sigma}}{Y_{\Sigma}} = \frac{X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2}}{Y_{\Sigma_1} + Y_{\Sigma_2}} = \frac{2X_{\Sigma_1}}{2Y_{\Sigma_1}} = \frac{X_{\Sigma_1}}{Y_{\Sigma_1}} = Z_{\Sigma_1} = Z_{\Sigma_2}$$

Z est donc bien une grandeur intensive.

Il s'ensuit que toutes les grandeurs massiques, molaires ou volumiques seront donc des grandeurs intensives.

4. Équilibre d'un système thermodynamique

4.1. Définition

Au niveau microscopique, un système thermodynamique évolue sans arrêt suite à l'agitation thermique des particules qui le constituent. C'est donc au niveau macroscopique que la notion d'équilibre sera définie.

Un système thermodynamique est à l'équilibre si et seulement si ses variables d'état sont toutes définies (mesurables) et constantes dans le temps.

4.2. Équilibre thermodynamique et état stationnaire

Un équilibre thermodynamique ne doit pas être confondu avec un état stationnaire.

Un état stationnaire est un état invariable dans le temps pour lequel il existe au moins une variable intensive qui n'est pas homogène (sa valeur dépend du point du système où on la mesure). Dans ce cas, la grandeur ne peut pas être définie pour le système.

exemple : une pièce chauffée par un convecteur électrique ; une fois le régime permanent atteint, la température n'est pas la même suivant qu'on est ou non à proximité du radiateur : c'est donc un état stationnaire.

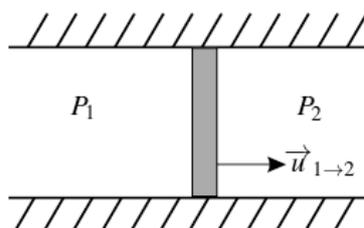
4.3. Conditions d'équilibre thermodynamique

Pour avoir équilibre thermodynamique d'un système, on doit obligatoirement avoir :

- un équilibre mécanique
- un équilibre thermique
- un équilibre de diffusion

✓ L'équilibre mécanique implique qu'il n'y a pas de mouvement macroscopique de matière dans le système. De même, à la frontière du système ainsi que sur toute partie mobile (une paroi par exemple), la somme des forces doit être nulle.

exemple : on considère une paroi mobile de surface S séparant deux gaz de pressions P_1 et P_2



l'équilibre mécanique implique

$$\overrightarrow{F_{1 \rightarrow \text{paroi}}} = -\overrightarrow{F_{2 \rightarrow \text{paroi}}} \Leftrightarrow P_1 S \overrightarrow{u_{1 \rightarrow 2}} = -(-P_2 S \overrightarrow{u_{1 \rightarrow 2}})$$

soit au final

$$P_1 = P_2$$

- ✓ L'équilibre thermique implique l'égalité de la température en tout point du système mais aussi l'égalité avec la température du milieu extérieur (qui doit également être uniforme)
- ✓ L'équilibre de diffusion n'intervient que dans le cas d'un corps pur diphasé (vu par la suite).

5. Le modèle du gaz parfait

5.1. Équation d'état du gaz parfait

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit :

$$PV = nRT$$

avec :

- la pression P en Pascal (attention, elle est souvent donnée en bar)
- le volume V en m^3 (attention, il est souvent donné en litre)
- la quantité de matière n en mole
- la température absolue T en Kelvin (attention, on donne souvent la température en degré Celsius)
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits

On peut ainsi déduire l'ordre de grandeur du volume molaire d'un gaz parfait aux conditions usuelles de température (0°C) et de pression ($1 \text{ bar} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$). On obtient :

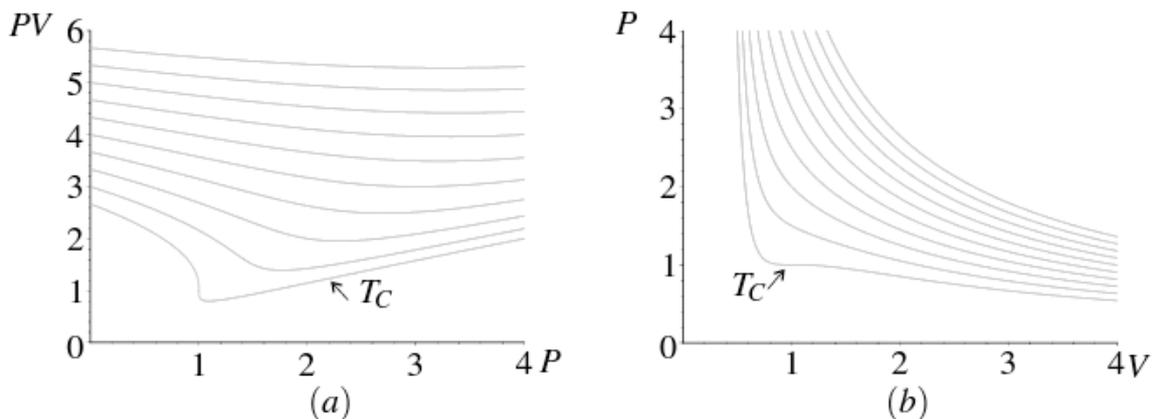
$$V_{mol} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \sim 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$$

En considérant la masse molaire de l'air ($M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$), on déduit l'ordre de grandeur de la masse volumique ou du volume massique. On a :

$$\rho = \frac{M}{V_{mol}} \sim 1,2 \text{ kg.m}^{-3} \text{ soit } V_m = \frac{1}{\rho} \sim 830 \text{ L.kg}^{-1}$$

5.2. Validité du modèle

Pour comparer le comportement d'un gaz réel à celui d'un gaz parfait, on s'intéresse aux courbes isothermes (température constante) pour les diagrammes dans les coordonnées d'Amagat (a) et de Clapeyron (b).



Pour une température T_0 fixée, on a dans le cas d'un gaz parfait :

$$PV = Cte = A \Leftrightarrow P = \frac{A}{V}$$

Pour un gaz parfait, les isothermes correspondraient :

- à des droites horizontales pour les coordonnées d'Amagat
- à des portions d'hyperboles pour les coordonnées de Clapeyron

Grâce au diagramme en coordonnées d'Amagat, on constate qu'un gaz réel a un comportement proche de celui d'un gaz parfait lorsque le produit PV est élevé et la pression assez faible (inférieure à 2 bar). Le diagramme de Clapeyron montre qu'à faible volume ou forte pression, on n'a pas de comportement de gaz parfait puisque les isothermes ne sont pas des hyperboles. Nous en déduisons que :

Un gaz réel se comporte approximativement comme un gaz parfait dans la limite où la pression tend vers zéro et le volume vers l'infini.

6. Énergie interne

6.1. Définition

Soit un système Σ macroscopiquement au repos dans un référentiel \mathcal{R} . Suite à l'agitation thermique, chaque particule constitutive du système possède une énergie cinétique. On note $E_{c,micro}$ la somme des énergies cinétiques moyennes de l'ensemble des particules du système.

$$E_{c,micro} = \sum_i \langle e_{c_i} \rangle$$

Par ailleurs, chaque particule subit des interactions de nature électrique avec les autres, interactions qui dérivent d'une énergie potentielle. On note $E_{p,micro}$ la somme des énergies potentielles moyennes de l'ensemble des couples de particules du système.

$$E_{p,micro} = \sum_{\text{couple}(i,j)} \langle e_{p_{ij}} \rangle$$

On définit l'énergie interne U du système comme la somme des énergies cinétique et potentielle microscopique

$$U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$$

U s'exprime donc en Joule (J).

L'énergie interne étant a priori une fonction des variables d'état T , P , n et V est dite fonction d'état. Il s'agit par ailleurs d'une grandeur extensive.

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

On utilise aussi fréquemment l'énergie interne molaire, U_{mol} , grandeur intensive définie par :

$$U_{mol} = \frac{U}{n}$$

On a alors :

$$U_{mol} = U_{mol}(T, P, V)$$

6.2. Capacité thermique à volume constant

Soit un système fermé Σ . On appelle capacité thermique à volume constant la grandeur C_V telle que pour une variation de température dT à volume constant, la variation énergie interne dU du système Σ s'écrit :

$$dU = C_V dT$$

Par analyse dimensionnelle, on obtient que la capacité thermique s'exprime en $J.K^{-1}$.

A priori, C_V dépend de la température. Ainsi, la variation d'énergie du système pour une température évoluant de T_i à T_f à volume constant :

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

On introduit également les capacités thermique molaire et massique à volume constant par :

$$C_{V,mol} = \frac{C_V}{n} \text{ et } c_V = \frac{C_V}{m}$$

exprimées respectivement en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et $J.K^{-1}.kg^{-1}$.

6.3. Cas d'un gaz parfait

L'énergie interne a été définie précédemment par la relation :

$$U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$$

Or, dans le cas d'un gaz parfait, comme il n'y a aucune interaction entre les molécules, on a :

$$E_{p,micro} = 0$$

Par ailleurs, les molécules de gaz étant toutes identiques, on a que :

$$E_{c,micro} = \sum_i \langle e_{c_i} \rangle = \sum_i \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \sum_i \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \sum_i \frac{1}{2} m v^{*2}$$

Par remplacement de la vitesse quadratique moyenne par son expression, on obtient pour un gaz parfait monoatomique :

$$E_{c,micro} = N \frac{1}{2} m \frac{3k_B T}{m} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Où N est le nombre de molécules de gaz.

Finalement, sachant que $N = N_A \times n$ et $R = N_A k_B$, on obtient que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique a pour expression :

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

Par différenciation, on obtient que : $dU = \frac{3}{2} n R dT$

Soit pour un gaz parfait : $C_V = \frac{3}{2} n R$

On obtient pour les grandeurs molaires :

$$U_{mol} = \frac{3}{2} R T \text{ et } C_{V,mol} = \frac{3}{2} R$$

D'une manière plus générale, les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule : l'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Il est ainsi possible d'écrire :

$$U_{mol} = U_{mol}(T)$$

Ce qui implique que l'on a :

$$dU_{mol} = C_{V mol}(T)dT$$

Remarque : si la capacité thermique molaire à volume constant dépend a priori de la température, on travaillera le plus souvent sur un domaine de températures où la capacité peut être considérée comme constante. Ainsi, entre deux températures T_1 et T_2 , la variation énergie interne molaire s'écrit

$$\Delta U_{mol} = C_{V mol} \times (T_2 - T_1)$$

Soit une variation d'énergie interne pour une quantité de matière n

$$\Delta U = n \times \Delta U_{mol} = n \times C_{V mol} \times (T_2 - T_1) = C_V (T_2 - T_1)$$

On retiendra :

$$\Delta U = C_V \times (T_2 - T_1)$$

6.4. Cas d'une phase condensée incompressible et indilatable

Avec un bonne approximation, le volume molaire d'une phase condensée (liquide ou solide) ne dépend quasiment pas de la température (indilatable) et de la pression (incompressible). Dans ce cas, on peut écrire que :

$$V_{mol}(T, P) = V_{mol_0}$$

Ainsi, l'énergie interne molaire ne dépend a priori que de la température et de la pression.

$$U_{mol} = U_{mol}(T, P)$$

On admet qu'une variation de pression est sans effet sur les propriétés thermodynamiques d'une phase condensée incompressible, donc sur son énergie interne.

Il s'ensuit que :

L'énergie interne molaire d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de la température.

Soit :

$$U_{mol} = U_{mol}(T)$$

Ce qui implique que l'on a :

$$C_{V mol}(T) = \frac{dU_{mol}}{dT}$$

Remarque : pour un liquide ou un solide, on a plus souvent recours aux grandeurs massiques :

$$u = u(T) \text{ et } c_v = \frac{du}{dT}$$

Tout comme pour les gaz parfaits, la capacité thermique à volume constant d'une phase condensée dépend a priori de la température mais peut être considérée comme constante dans un domaine de température limité. On obtient donc que la variation d'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable entre deux températures T_1 et T_2 a pour expression :

$$\Delta U = C_V \times (T_2 - T_1)$$

7. Corps pur diphasé en équilibre

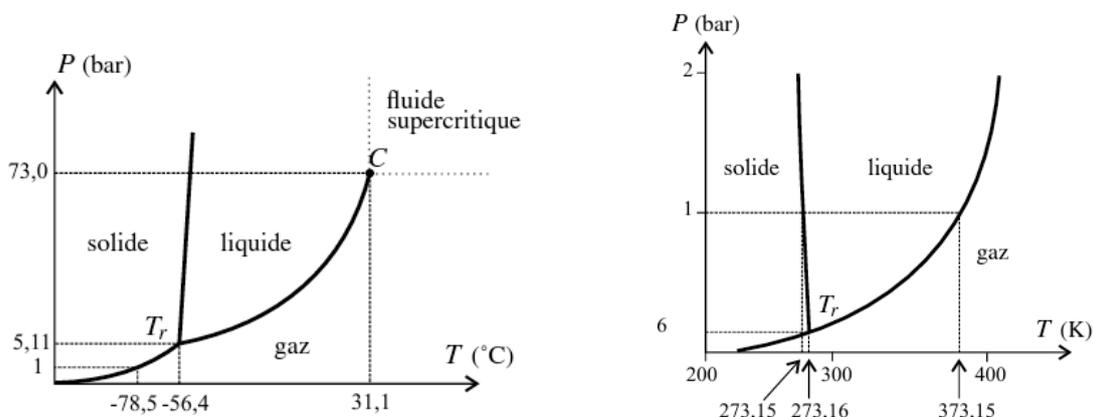
7.1. Définition

On appelle système diphasé un système contenant simultanément deux phases physiques différentes d'un même corps pur.

7.2. Diagramme de phases

Il s'agit de diagrammes établis expérimentalement pour chaque corps pur. Sur un graphique, on indique sous quelle phase se trouve le corps pur pour une pression P (indiquée en ordonnée) et une température T (indiquée en abscisse). On parle de diagramme (P, T) .

On identifie alors sur le diagramme les zones de stabilité des trois phases (solide, liquide, gaz). On note l'existence d'un point triple T_r pour lequel les trois phases coexistent et d'un point critique C au delà duquel il n'est plus possible d'identifier la phase fluide (liquide ou gaz) dans laquelle se trouve le corps pur : on parle alors de fluide supercritique.



Ci-dessus les diagrammes du dioxyde de carbone (à gauche) et de l'eau (à droite).

Un corps pur ne peut exister à l'équilibre simultanément dans deux phases que pour des conditions de température et de pression correspondant à la courbe délimitant les zones de stabilité de ces deux phases.

7.3. Variables d'état d'un système diphasé

La donnée de la température d'un système diphasé Σ permet de déduire sa pression et réciproquement, à l'aide du diagramme de phase. Un seul de ces deux paramètres est donc nécessaire.

La donnée supplémentaire de la quantité de matière ou de la masse du système ne peut suffire car elle ne traduit pas les proportions relatives de chacune des deux phases (notées par la suite I et II).

On introduit ainsi une nouvelle donnée appelée titre molaire :

$$x_I = \frac{n_I}{n} ; x_{II} = \frac{n_{II}}{n} \text{ avec } x_I + x_{II} = 1$$

ou titre massique :

$$w_I = \frac{m_I}{m} ; w_{II} = \frac{m_{II}}{m} \text{ avec } w_I + w_{II} = 1$$

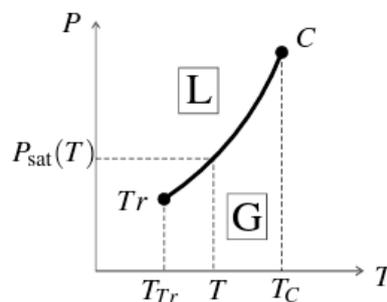
On peut remarquer que la relation entre titre massique et titre molaire s'écrit :

$$w = x \text{ sachant que } m_I = M \times n_I \text{ et } m_{II} = M \times n_{II}$$

où M est la masse molaire du corps pur étudié.

7.4. Cas de l'équilibre liquide-gaz

Sur le diagramme de phase, la portion de courbe correspondant à l'équilibre liquide-gaz est la suivante :



En tout point de la courbe à la température T , la pression est égale à la pression de vapeur saturante.

La pression de vapeur saturante d'un corps pur est la pression d'équilibre entre les phases liquide et gaz. C'est une fonction croissante de la température.

On a ainsi pour une température T :

- si $P < P_{sat}(T)$: le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur ; on parle de vapeur « sèche ».
- si $P = P_{sat}(T)$: le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur.
- si $P > P_{sat}(T)$: le système ne contient que du liquide.

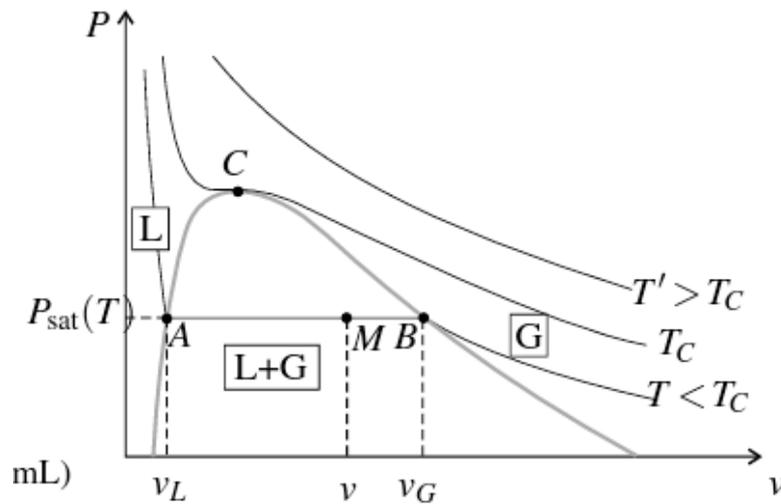
En tout point de la courbe à la pression P , la température est égale à la température d'ébullition.

La température d'ébullition d'un corps pur est la température d'équilibre entre les phases liquide et gaz. C'est une fonction croissante de la pression.

On a ainsi pour une pression P :

- si $T > T_{eb}(P)$: le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur.
- si $T = T_{eb}(P)$: le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur.
- si $T < T_{eb}(P)$: le système ne contient que du liquide.

Dans le cas particulier de l'équilibre liquide-gaz d'un corps pur, on utilise souvent le diagramme de Clapeyron, aussi appelé diagramme (P, v) , sur lequel on représente différentes isothermes obtenues expérimentalement.



Pour une température inférieure à la température critique, les isothermes présentent un palier correspondant à l'existence d'un équilibre liquide-gaz pour lequel la pression est alors égale à la pression de vapeur saturante. Dans ce cas, on parle d'isothermes d'Andrews.

L'ensemble des extrémités des paliers horizontaux aux différentes températures forme une courbe en forme de cloche délimitant sur le diagramme le domaine d'existence d'un système diphasé.

La partie gauche de la courbe jusqu'au point critique est appelée courbe d'ébullition, la partie droite courbe de rosée. Les deux courbes se rejoignent au point critique C correspondant au volume critique v_c . À gauche de la courbe d'ébullition, pour les faibles volumes massiques, on trouve le domaine où le liquide existe seul. À droite de la courbe de rosée, on trouve le domaine où le gaz existe seul.

Soit un point M du diagramme pour lequel on a un système diphasé. On veut déterminer la composition du mélange, c'est-à-dire déduire du diagramme les titres massiques (ou molaires) en liquide et en vapeur.

On a que :

$$V = V_L + V_G = m_L v_L + m_G v_G$$

En notant m la masse totale du système et en utilisant les titres massiques ou molaires (ici identiques), on obtient :

$$V = m(x_L v_L + x_G v_G) \Leftrightarrow v = \frac{V}{m} = x_L v_L + x_G v_G$$

En tenant compte de la relation entre les titres massiques, on a :

$$v = x_L v_L + (1 - x_L) v_G \Leftrightarrow x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$$

$$v = x_G v_G + (1 - x_G) v_L \Leftrightarrow x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}$$

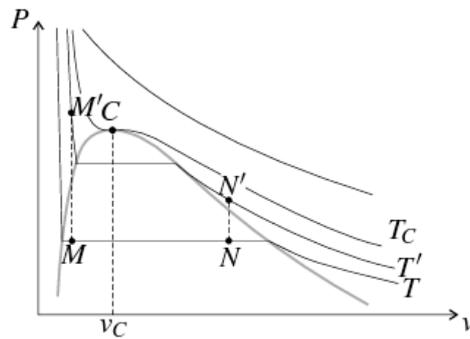
En utilisant les points repérés sur le diagramme, on a :

$$x_L = \frac{MB}{AB} \text{ et } x_G = \frac{AM}{AB}$$

7.5. Stockage des fluides

Certains fluides ont une température critique inférieure à la température ambiante. Il est ainsi possible de stocker ces fluides à pression élevée (afin de réduire l'encombrement). La « bouteille de gaz » contient alors un fluide supercritique. C'est le cas pour N_2 ou H_2 .

D'autres fluides ont une température critique supérieure à la température ambiante. C'est le cas pour NH_3 ou Cl_2 . Dans ce cas, on stocke le fluide sous forme de mélange liquide-gaz (afin de réduire l'encombrement). Le choix du volume massique est très important. En effet, en cas d'échauffement de la bouteille, l'élévation de température de T à T' est isochore (le volume reste constant égal à celui de la bouteille).



Il peut être accompagné d'une importante augmentation de la pression : cela se produit si on choisit $v < v_c$ (on passe de M à M'). On choisit donc systématiquement des conditions de stockage telles que $v > v_c$ (augmentation de pression plus faible entre N et N').