Introduction à la thermodynamique

I Qu'est ce que la thermodynamique ?

1) Bref historique

Le mot "thermo-dynamique" semble avoir été utilisé pour la première fois en 1849 par le physicien anglais William Thomson (devenu plus tard Lord Kelvin). L'éthymologie est assez claire : "thermo" est la racine grecque pour désigner la chaleur, tandis que "dynamique" (également une racine grecque) fait référence au mouvement, aux forces, au travail. La thermodynamique s'intéresse donc aux liens entre chaleur et travail mécanique. Plus précisément, la question importante au XIXème siècle (en pleine révolution industrielle) était "comment récupérer le plus de travail mécanique possible à partir de chaleur ?"

Faisons un bref historique de la thermodynamique :

— Vers 1650, le scientifique allemand Otto von Guericke fabrique la première pompe à vide (en partie pour contredire la célèbre phrase d'Aristote : "la nature déteste le vide"). Quelques années après, les scientifiques anglais Robert Boyle et Robert Hooke, en utilisant une pompe à vide, constatent une corrélation entre la pression, la température et le volume d'un gaz : c'est la loi de Boyle-Mariotte (première version de ce que l'on appelle aujourd'hui la "loi des gaz parfaits").

— En 1679, en se basant sur ces travaux, le français Denis Papin construit ce qu'il appelle un "digesteur d'os" (essentiellement, c'est une cocotte-minute). L'augmentation de la pression dans l'enceinte fait bouger rythmiquement une valve (qui peut tourner ou se translater verticalement selon le design). En voyant ça, Papin a l'idée du piston et du moteur à cylindre (qu'utilisent nos voitures actuelles). Ce sera l'ingénieur anglais Thomas Savery qui construira le premier moteur en 1697.

— L'écossais James Watt, qui travaille avec le physicien Joseph Black à l'université de Glasgow perfectionne grandement le moteur à vapeur.

— En se basant sur ces travaux, le français Sadi Carnot publie en 1824 un article intitulé "Réflexions sur la puissance motrice du feu", un discours sur les concepts de chaleur, de travail, d'énergie et d'efficacité d'un moteur, qui a été fondateur pour la thermodynamique en tant que science (Sadi Carnot est souvent considéré comme le "père" de la thermodynamique).

— Tout au long du 19ème siècle, la thermodynamique continue de s'améliorer et de se formaliser, avec des noms comme William Rankine (écossais), Rudolf Clausius (allemand) et William Thomson (anglais, devenu ensuite Lord Kelvin). Ces scientifiques font émerger ce que l'on appelle aujourd'hui le premier et le second principe de la thermodynamique. À ce moment là, même si les lois macroscopiques semblent bien acquises, l'explication microscopique de ces lois est mal comprise : par exemple, pendant très longtemps, la chaleur a été considérée comme un fluide invisible (fluide calorique) qui s'écoulerait d'un corps chaud (qui aurait beaucoup de ce "fluide") vers un corps froid.

— Vers la fin du 19ème, l'idée d'un "fluide calorique" a été progressivement abandonnée, en faveur d'une théorie "cinétique" de la matière, qui serait constituée de petites particules (atomes, molécules) en mouvement permanent (et plus un corps est "chaud", plus ces mouvements microscopiques seraient importants). C'est la naissance de la "physique statistique" (la version moderne de la thermodynamique), que l'on doit notamment à Ludwig Boltzmann, James Clerk Maxwell, Max Planck, Rudolf Clausius et Willard Gibbs. L'américain Willard Gibbs a également été pionnier dans l'idée d'appliquer les lois de la thermodynamique aux réactions chimiques.

FIGURE 1 – Quelques grands noms de la thermodynamique avec leurs écoles d'appartenance

2) Définition "moderne" : la science des systsèmes macroscopiques

La définition "historique" de la thermodynamique comme l'étude du lien entre chaleur et travail mécanique paraît aujourd'hui trop restrictive.

On définit plutôt la thermodynamique, comme la "science des systèmes macroscopiques" (c'est à dire "visibles à l'oeil nu"). En d'autres termes, la thermodynamique s'intéresse à des systèmes constitués d'un très grand nombre (de l'ordre du nombre d'Avogadro, soit 10^{23}) de constituants microscopiques, et s'intéresse plus spécifiquement aux *propriétés du système qui découlent du fait qu'il est constitué d'un très grand nombre de particules.*

Ainsi, par exemple, un atome n'est pas un système thermodynamique. Par contre, un être humain, l'air dans cette pièce ou un glaçon sont des systèmes thermodynamiques.

Plus précisément, si on s'intéresse à la chute du glaçon (temps et vitesse de chute par exemple), on ne fera pas vraiment de la thermodynamique car pour résoudre ce problème, on peut ignorer complètement le fait que le glaçon est constitué de milliards de milliards de molécules d'eau. Par contre, si on étudie la fonte du glaçon, là on fait de la thermodynamique, car pour expliquer ce phénomène, il est essentiel de partir du fait que le glaçon est constitué d'un grand nombre de molécules.

3) Comment décrire un système qui contient de l'ordre de 10^{23} particules ?

Prenons l'air dans la pièce où nous sommes : des millions de miliards de milliards de molécules sont en permanence entrain de s'agiter, de cogner contre les murs, de s'attirer (faiblement) quand elles se rapprochent puis de se repousser violemment quand elles se cognent... Naïvement, on pourrait penser faire une description "mécanique" parfaitement précise du système, qui serait caractérisé à un instant donné par les positions et des vitesses de chacune des molécules. Puisqu'on connaît les intéractions

entre elles, grace aux lois de la mécanique (notamment la 2ème loi de Newton), on peut imaginer pouvoir prédire le comportement du système à tout instant ultérieur.

Malheureusement, cette approche est complètement impossible, tout simplement parce que 10^{23} est un nombre monstrueusement grand : même les ordinateurs actuels les plus puissants son incapables de résoudre un système de 10^{23} équations couplées dans un temps "fini" !

On va donc devoir se contenter de faire une description "moyenne" du système : "il y a *en moyenne* tant de molécules dans 1 m^3 de gaz, et elles ont *en moyenne* telle vitesse, donc telle énergie cinétique. Quand elles cognent contre le mur, cela crée *en moyenne* telle force par m^2...". On est entrain de définir ici les variables macroscopiques auxquelles s'intéresse la thermodynamique : le volume, la masse volumique, la température, la pression.

Bien sûr, cette description sera correcte à condition que la valeur moyenne décrive fidèlement le système : si les valeurs réelles peuvent s'écarter considérablement de leurs valeurs moyennes prédites par la thermodynamique, la description thermodynamique ne sera pas d'une grande utilité. Heureusement, les mathématiques (probabilités et statistiques) nous apprennent qu'avec un système de 1023 particules, les écarts à la moyennes seront complètement négligeables.

En effet, prenons l'exemples de tirs à pile ou face. On sait qu'en moyenne, si la pièce n'est pas truquée, la proportion de "pile" obtenu doit être de 1/2 (de même que celle de face). Cependant, si l'on fait seulement trois lancers, il est fort possible, que l'on ait obtenu 3 piles et zéro face (donc une proportion de pile de 100% et 0% de face). Par contre, si l'on fait 10^{23} lancers, on peut être sûr qu'au final, on aura obtenu quasi-exactement 50% de pile et 50% de face : plus l'échantillon est grand, plus les écarts à la moyenne sont négligeables.

4) Système thermodynamique

La première étape (très importante) vers la résolution d'un problème de thermodynamique consiste en la *définition d'un système* auquel on va appliquer les lois de la thermodynamique.

Le choix du système n'est souvent pas trivial et peut avoir des conséquences très importantes.

Par exemple, quand on fait une étude thermodynamique du moteur d'une voiture, le choix judicieux de système n'est pas "le moteur" mais "le mélange de gaz et d'essence contenu dans un cylindre" (qui va subir une compression, un échauffement et une détente).

Tout ce qui ne fait pas partie du système est le "milieu extérieur". Le système est séparé du milieu extérieur par une *frontière* qui peut être fixe ou mobile, réelle ou imaginaire.

- si on étudie comme système un glaçon qui fond, la frontière est "visible" mais se déforme au cours du temps
- si on étudie comme système : l'air contenu dans cette pièce, la frontière est réelle et fixe (ce sont les murs)
- si on étudie comme système : l'air que j'expulse lors d'une expiration, la frontière n'est même par matérialisée

Le système et le milieu extérieur peuvent échanger à travers la frontière qui les sépare.

On dit qu'un système est <u>fermé</u> s'il ne peut pas échanger de <u>matière</u> avec l'extérieur. Ainsi, la masse (et la quantité de matière) d'un système fermé restera toujours constante au cours du temps. En thermodynamique, on essaye presque toujours de se ramener à des systèmes fermés.

On dit qu'un système est <u>isolé</u> s'il ne peut échanger <u>ni matière, ni énergie</u> avec l'extérieur.

Si la frontière qui sépare le système de l'extérieur ne permet pas le transfert de chaleur (on définira ce terme plus précisément par la suite), on dit qu'elle est <u>calorifugée</u> ou encore <u>athermane</u>. Si, au contraire, elle permet les échanges de chaleur, on dit qu'elle est <u>diathermane</u>.

Les parois parfaitement calorifugées n'existent évidemment pas (les transferts de chaleur finissent toujours par avoir lieu), mais on peut s'en rapprocher (exemples : fenêtres à double vitrage, bouteilles "thermos"...).

II Description thermodynamique d'un système macroscopique

1) Généralités sur les variables d'état

On vient de voir que la description d'un système thermodynamique ne pouvait pas se faire par la description précise de la position et de la vitesse de chaque particule qui le compose, mais par la donnée de variables macroscopiques, qui sont en quelque sorte des valeurs moyennes sur tout le système. Les variables d'état les plus couramment utilisées sont :

- le volume V
- la masse m
- la masse volumique $\rho = m/V$
- la quantité de matière n
- la température T
- la pression P
- l'energie interne U
- l'enthalpie H
- l'entropie S

On peut classer l'ensemble de ces variables dans deux catégories principales : les variables *extensives* et les variables *intensives*.

Considérons un système S constitué de deux sous systèmes S_1 et S_2 (autrement dit $S = S_1 \cup S_2$). La variable d'état X sera dite *extensive*, si sa valeur pour le système entier est la somme de ses valeurs pour chaques sous systèmes (en d'autres termes, elle est additive) : $X_S = X_{S_1} + X_{S_2}$).

Au contraire, X sera dite *intensive* si, lorsque le système est à l'équilibre, sa valeur pour S entier est la même que sa valeur pour S_1 ou S_2 : $X_S = X_{S_1} = X_{S_2}$.

Questions :

- Citer trois variables intensives et trois variables extensives
- "Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive". Donner un exemple.

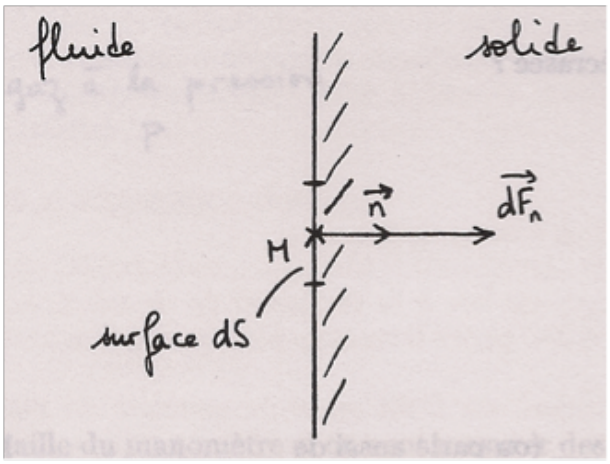
De manière générale, pour toute grandeur extensive X, il sera intéressant de définir la grandeur *massique* associée (i.e. la valeur de X pour 1 kg de système), que l'on notera x, ainsi que la grandeur *molaire* associée (i.e. la valeur de X pour une mole de système), que l'on notera X_m.

Par exemple, le volume V étant extensif, on notera $v = \frac{V}{m}$ le volume massique (intensif) et $V_m = \frac{V}{n}$ le volume molaire (intensif également).

On va à présent définir plus précisément deux variables intensives fondamentales en thermodynamique : la pression et la température.

2) Pression

a) Définition



Soit un fluide (i.e. un gaz ou un liquide) en contact avec une paroi solide :

Du fait de leur agitation thermique, les molécules de fluide bombardent en parmanence le solide et exercent donc une force dans le sens fluide → solide. Cette force étant (de manière évidente) proportionnelle à l'aire de la surface de contact, on définit la "pression" exercée par le fluide sur la paroi comme *la force normale par unité de surface exercée par le fluide sur la paroi.*

Remarque : on précise "normale" (i.e. orthogonale) car il peut aussi y avoir une composante tangentielle à la force exercée par le fluide sur la paroi, par exemple si le fluide est en mouvement le long de la paroi et l'entraîne avec lui. Cette composante tangentielle (qui correspond à une force de frottement) ne fait pas partie de la pression.

De façon plus mathématique, si on note $\overrightarrow{dS} = dS\vec{n}$ le vecteur *surface élémentaire* au niveau du point M (ce vecteur est orthogonal à la surface, orienté du fluide vers la paroi et a pour norme l'aire de la surface élémentaire), on a :

$$\boxed{\overrightarrow{dF_n} = P(M)\overrightarrow{dS}}$$

où $\overrightarrow{dF_n}$ est la force normale exercée par le fluide sur l'élement de surface $\overrightarrow{dS}$.

Par extension, la pression est ensuite définie en tout point du fluide, même s'il n'y a pas de paroi (c'est la pression que subirait une paroi si on la plaçait en ce point).

<u>Unités :</u> L'unité S.I. de pression est le Pascal Pa : $1Pa = 1N.m^{-2}$. Cependant, le Pascal est une unité extrêmement faible. On utilise donc souvent le bar : $1bar = 10^5 Pa$ qui correspond à peu près à la pression de l'air au niveau de la mer. Plus précisément cette pression vaut $1,013bar$, unité que l'on appelle l'*atmosphère* : $1atm = 1,013bar = 1013hPa$ (1hPa ou "hecto-Pascal" est égal à 100 Pa). On verra qu'il exite encore bien d'autres unités, liées aux différentes façons de mesurer la pression, comme le mmHg (millimètre de mercure) ou le cmHg.

<u>Questions :</u>

- Calculez la force exercée par l'air sur la face supérieure de la table sur laquelle vous êtes entrain de travailler (si vous êtes entrain de travailler au lit, allez vous mettre à une table, vous serez plus efficace !)
- Quelle masse faudrait-il placer sur la table pour obtenir une force équivalente ?
- Pourquoi la table n'est-elle pas écrasée ?

b) Comment mesurer la pression ?

On utilise un *manomètre* (on parle parfois de *baromètre* quand il s'agit de mesurer la pression atmosphérique).

Le design le plus simple (manomètre de Toricelli) consiste tout simplement en un tube en U rempli d'un fluide (souvent du mercure Hg) :

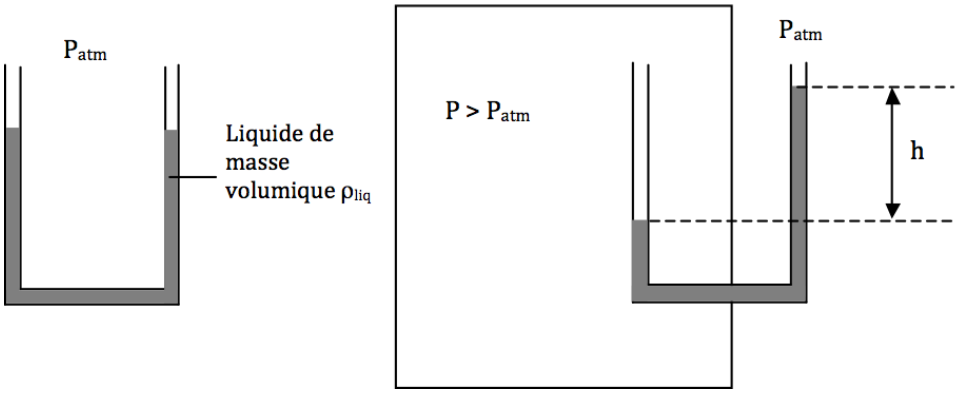


FIGURE 2 – Principe du manomètre de Toricelli

Le principe de fonctionnement est très simple : si le fluide est à l'équilibre, c'est que la différence entre les forces de pression des deux compartiments compense exactement le poids de la colonne de fluide de hauteur h.

On en déduit (faites-le) que :

$$P = P_{atm} + \rho_{liq} g h$$

On choisit souvent le mercure comme liquide à cause de sa masse volumique très élevée ($13600 kg/m^3$ contre $1000 kg/m^3$ pour l'eau), ce qui permet de réduire l'encombrement de l'appareil.

Questions :

- Quelle doit être la taille du manomètre si on veut mesurer des pressions de l'ordre du bar et que le liquide utilisée est l'eau (resp. le mercure) ? Conclure.
- Le manomètre de Toricelli a donné lieu à une unité de pression toujours utilisée : le Torr ou mmHg. Convertir un mmHg en Pascals.
- Quand le médecin mesure la pression artérielle, il donne le résultat en cmHg. Calculer la pression sanguine en bar pour une tension de 12 cmHg.

Il existe aujourd'hui des manomètres à membrane, moins encombrants, où la pression est déterminée grâce à la déformation d'une membrane élastique.

3) Température

a) Historique

La *température* est peut-être la variable d'état la plus importante en thermodynamique. Même si tout le monde a, depuis qu'il est tout petit, une vague idée de ce qu'est la température, c'est en fait une notion très délicate ! On sait tous que la température est liée à la sensation corporelle de chaud ou de froid. Pourtant, la corrélation n'est pas si simple :

- un morceau de métal à $0°C$ paraîtra beaucoup plus froid qu'un morceau de bois à la même température

— un jour où il fait $5°C$ avec un air très humide et beaucoup de vent paraîtra beaucoup plus froid qu'un jour où il fait $2°C$, mais avec un air très sec et sans vent

En fait, la sensation de "chaud" ou de "froid" dépend des échanges de chaleurs entre notre corps et le milieu extérieur. Or ceux-ci dépendent certes de la différence de température entre notre corps et l'extérieur mais aussi d'autres paramètres (conductivités thermiques...).

La température est à la base une grandeur purement *empirique* (i.e. expérimentale), c'est à dire que l'on a pu construire des objets (appelés *thermomètres*) qui semblaient mesurer quelque chose d'intéressant, et on a appelé cette chose la température. Les premiers thermomètres (et ce design est encore très utilisés de nos jours), utilisaient la dilatation d'un liquide (souvent le mercure) : on place du mercure dans un tube très fin en verre, avec un réservoir en bas. Quand la température augmente, le mercure se dilate et le niveau augmente donc. L'astonome suédois Anders Celsius décide d'attribuer la valeur 0 au niveau du mercure lorsqu'il trempe le thermomètre dans un bac d'eau et de glace mélangés et de 100 quand il le trempe dans de l'eau qui bout (au niveau de la mer). Entre ces deux traits extrêmes, il trace cent traits équidistants : l'échelle des "degrés centigrades" devenus plus tard "degrés Celsius" était née.

FIGURE 3 – Schéma du thermomètre de Celsius : notez que le 100 est en bas et le 0 en haut : en effet, dans sa première échelle, Celsius avait pris 100° pour le point de fusion de la glace et 0° pour le point d'ébullition de l'eau

En 1724 (un peu avant Celsius), le physicien allemand Fahrenheit construisait une autre échelle, en prenant $32°F$ pour le point de fusion de la glace et $212°F$ pour le point d'ébullition de l'eau (au niveau de la mer), de façon à ce que ces deux valeurs soient séparées de $180°F$. Cette échelle (qui est liée par une relation affine à celle de Celsius), est encore utilisée par nos amis américains (Etats-Unis), qui ne veulent jamais faire comme tout le monde (du moins en termes d'unités) !

Question : déduire des données précédentes la température normale du corps humain en $°F$.

On voit que ces unités de températures sont complètement empiriques (elles correspondent juste à des traits faits sur une colonne de verre) et n'ont aucune valeur théorique.

C'est en étudiant le comportement des gaz à faible pression que l'on a pu construire une unité plus "théorique" de température : le Kelvin, qui est relié au degré Celsius par une simple "translation" :

$$T(en\ K) = T(en\ °C) - 273$$

La température en K est appelée "température absolue". Elle est toujours positive (et ne peut tendre qu'asymptotiquement vers $0K$, appelé "zéro absolu").

Remarque : On notera que la conversion des degrés Celsius aux Kelvins se fait par une soustraction (ou, dans l'autre sens, par une addition). Il faut donc être très prudent, car, pour quasiment toutes les autres unités, les conversions se font par des multiplications/divisions. Ainsi, par exemple, le rapport de deux températures en Kelvin n'est pas le même que le rapport de deux températures en degrés Celsius (alors que le rapport de deux pressions est indépendant de l'unité utilisée pour les évaluer).

b) Interprétation dans le cadre de la "théorie cinétique" de la matière

Grâce à la "théorie cinétique" (Maxwell, Boltzmann...), on sait aujourd'hui que *la température d'un système mesure l'énergie cinétique moyenne des particules (atomes, molécules) qui le constituent.*

Plus précisément, on peut montrer que pour un gaz "parfait" (c'est à dire constitué de molécules ponctuelles et sans interactions entre elles), on a la relation :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_BT$$

où m est la masse d'une molécule, v sa vitesse quadratique moyenne et $k_B = \frac{R}{N_A} \simeq 1,38.10^{-23}J.K^{-1}$ est la constante de Boltzman.

En multipliant par le nombre d'Avogadro de chaque côté, on peut aussi écrire :

$$\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{3}{2}RT$$

(où M est la masse molaire et $R = 8,314J.K^{-1}.mol^{-1}$ est la constante des gaz parfaits) ;

Ainsi, il faut s'imaginer que plus la température d'un système augmente, plus les molécules qui le composent s'agitent, se déplacent vite, et ont donc des chocs violents quand elles rencontrent une paroi (ce qui implique une augmentation de la pression).

Au zéro absolu (0 K), la matière serait parfaitement immobile et figée, même à l'échelle microscopique (pas la moindre vibration).

Question : Calculez la vitesse quadratique moyenne (en m/s puis en km/h) des molécules de diazote dans l'air de la pièce où vous vous trouvez. Commentaire ?

4) Equilibre thermodynamique

On dit qu'un système est à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il n'y a plus de transferts de matière ou d'énergie, que ce soit à l'intérieur du système ou entre le système et le milieu extérieur.

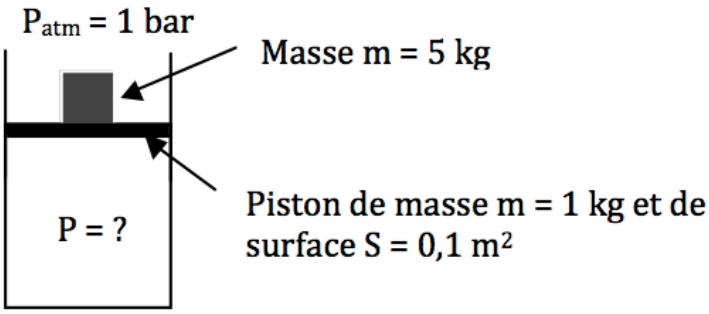
Lorsqu'un système est à l'équilibre thermodynamique, la température est forcément uniforme (c'est à dire qu'elle est la même aux différents endroits du système).

La thermodynamique s'applique toujours à des systèmes à l'équilibre ou bien quasiment à l'équilibre (les grandeurs intensives fluctuent très lentement dans le temps).

Pour qu'un système soit à l'équilibre avec le milieu extérieur, il faut que plusieurs conditions soient réunies :

— Equilibre mécanique : la pression doit être la même à l'extérieur et à l'extérieur du système
— Equilibre thermique : la température est la même à l'intérieur du système et à l'extérieur
— Equilibre chimique : l'activité de chaque constituant est la même à l'intérieur du système et à l'extérieur (plus précisément, plutôt que de l'activité, il s'agit du "potentiel chimique", notion que vous verrez l'an prochain).

Question : Condition d'équilibre mécanique :



Quelle est la valeur de la pression P à l'intérieur de l'enceinte lorsque le système est à l'équilibre, sachant que le piston est mobile sans frottements ?

Indication : on traduira le fait que l'ensemble masse+piston est immobile lorsque le système est à l'équilibre

5) Equation d'état

Quand un système thermodynamique est à l'équilibre, ses variables d'état (notamment la température T, la pression P, le volume V et la quantité de matière n) ne sont pas toutes indépendantes, ce qui signifie qu'il existe une (ou plusieurs) relations entre elles.

Par définition, on appelle "équation d'état" une relation vérifiée par les variables d'état d'un système à l'équilibre. De manière générale, on peut toujours l'écrire symboliquement sous la forme $f(T, P, V, n) = 0$.

a) Cas des gaz parfaits

Définition : Le "gaz parfait" est un modèle de gaz idéalisé où l'on suppose que les particules (molécules ou atomes) qui le composent sont :

— ponctuelles (c'est à dire de volume nul)
— sans interactions entre elles (elles s'ignorent donc complètement les unes des autres, sauf lors de collisions)

Evidemment, aucun gaz réel n'est parfait : les molécules ou atomes sont certes très "petits" (dimensions de l'ordre de l'Angström) mais pas de volume nul, et ils s'attirent toujours faiblement (interactions de Van Der Waals : voir cours de chimie). Cependant, ces interactions seront d'autant plus négligeables que les molécules seront éloignées les unes des autres. Ainsi, le modèle du gaz parfait décrit bien les gaz réels lorsque ceux-ci sont très dilués, c'est à dire à basse pression.

En pratique, l'air à pression atmosphérique peut-être considéré en bonne approximation comme un gaz parfait. Pour ce qui est de l'air comprimé à 200 bars dans une bouteille de plongée, l'approximation est certainement beaucoup plus mauvaise.

Equation d'état des gaz parfaits :

Pour un gaz parfait à la pression P (en Pascals) et à la température T (en Kelvins), contenant un nombre de moles n de particules et occupant un volume V (en m^3), on a la relation :

$$PV = nRT$$

où R est une constante, appelée "constante des gaz parfaits", de valeur $R \simeq 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Remarque : puisque $n = \frac{N}{N_A}$ où N est le nombre total de particules qui constitue le gaz et N_A est le nombre d'Avogadro (nombre de particules contenues dans une moles), on peut aussi écrire, en utilisant la "constante de Boltzmann" dont on a déjà parlé : $k_B = \frac{R}{N_A}$:

$$PV = Nk_BT$$

Question : Calculer le volume molaire V_m, le volume massique v et la masse volumique ρ de l'air à $0°C$ et pression de 1 atm ("conditions normales de température et de pression").

b) Comparaison avec les gaz "réels"

On va raisonner graphiquement. Les représentations graphiques sont très utiles en thermodynamique. De plus, comme les variables d'état sont assez nombreuses (P,V, T, U, S...) il existe de nombreux types de graphiques différents, selon quelle variable on trace en fonction de quelle autre.

Par définition, on appelle "diagramme de Clapeyron" (ou parfois "diagramme de Watt") la courbe représentant la pression du système en fonction de son volume (ou souvent, plus précisément, de son volume *massique*). On dit que l'on est en coordonnées (P, V) (il faut comprendre : P en ordonnée, V en abscisse).

Dans une telle représentation graphique, pour un gaz parfait, une *isotherme* (i.e. une courbe pour laquelle $T = cte$) doit correspondre à une *hyperbole* (en effet, pour un gaz parfait : $P = \frac{nRT}{V}$, ce qui est de la forme $y = \frac{a}{x}$ si $nRT = cte$).

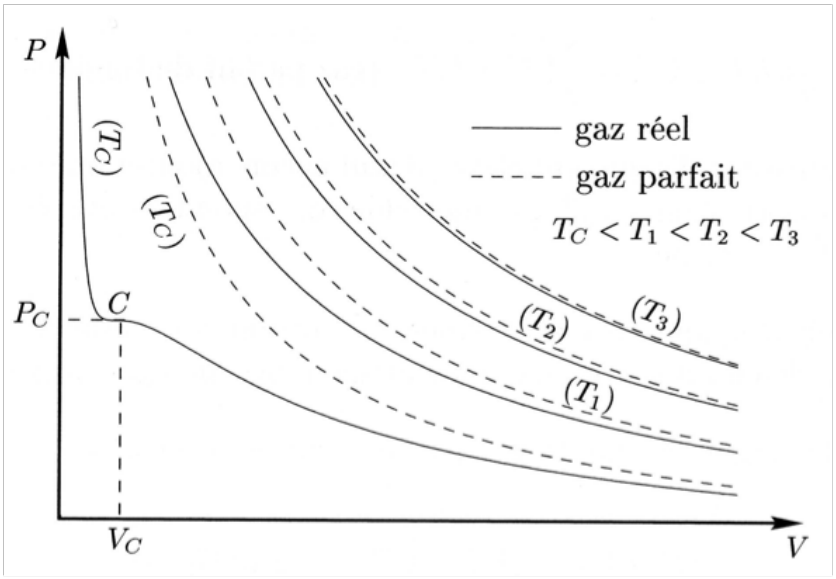


FIGURE 4 – Comparaison, en coordonnées de Clapeyron, des isothermes du cas parfait et de celles d'un gaz réel (traits pleins)

Question : Commenter ces courbes.

Une autre représentation graphique particulièrement utile pour comparer les gaz parfaits et les gaz réels est celle d'Amagat : elle consiste à placer le produit PV en ordonnées en fonction de la pression P en abscisse. Dans une telle représentation, pour un gaz parfait, une isotherme doit être une *droite horizontale* (puisque $PV = nRT = cte$ si $T = cte$).

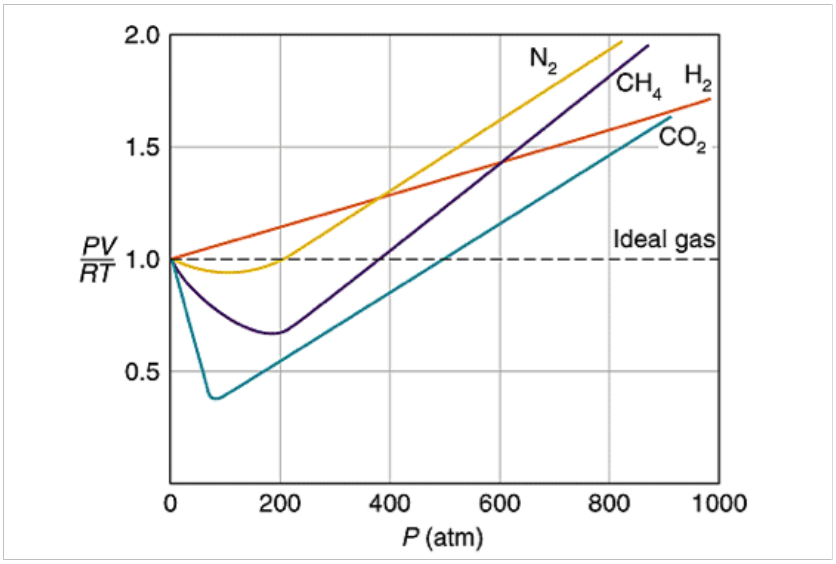


FIGURE 5 – Isothermes de différents gaz en coordonnées d'Amagat. Plus précisément, on a tracé PV/RT en fonction de P (le tout à la température de $0°C$). "Ideal gas" est le terme anglais qui signifie "gaz parfait".

Question : Commenter ces courbes.

Hors-Programme : Equation d'état de Van der Waals :

On constate sur les courbes précédentes que les gaz réels s'écartent significativement du modèle du gaz parfait lorsque la pression devient importante. On est donc en droit de se demander si l'on peut, en tenant compte des interactions entre les molécules de gaz et de leur volume non nul, trouver une équation d'état qui décrirait mieux les gaz réels.

Ceci a été réalisé avec succès par le néerlandais Johannes Van der Waals en 1873 (il reçut le prix Nobel de Physique en 1910 pour ces travaux). L'équation d'état de Van der Waals est la suivante :

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

où :

- b s'appelle le "covolume" (il correspond au volume "propre" occupé par une mole de molécules) et permet de tenir compte de la taille non nulle des molécules
- a (parfois appelé "pression de cohésion") permet de tenir compte des interactions entre les molécules (a est toujours positif)

Question : Si l'on néglige le covolume, à volume et température fixés, la pression du gaz de Van der Waals est-elle plus petite ou plus grande que celle qui serait exercée par un gaz parfait ? Expliquer qualitativement.

c) Cas des phases condensées (liquides et solides)

Par définition, on appelle "phase condensée" un liquide ou un solide. Cette appellation vient du fait que la masse volumique des liquides et des solides est en général environ 1000 fois supérieure à celle des gaz (l'état liquide et l'état solide sont donc les états les plus "denses" de la matière).

On constate expérimentalement que les liquides et les solides sont :

— beacoup moins *compressibles* que les gaz, c'est à dire que leur volume diminue très peu quand on augmente la pression (contrairement à un gaz parfait, pour lequel si la pression est doublée et la température maintenue constante, le volume sera divisé par deux)

— beaucoup moins *dilatables* que les gaz, ce qui signifie que leur volume augmente très peu lorsqu'on augmente la température (ils sont évidemment légèrement dilatable, sinon les thermomètres à mercure ou à alcool ne pourraient pas exister !)

Dans ce cours, sauf mention du contraire, on fera toujours l'approximation que les phases condensées sont *parfaitement incompressibles et indilatables.* Dans ce cas, le volume massique reste toujours le même, quelles que soient la température et la pression. L'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable est donc :

$$v = cte$$

III Energie interne et capacité thermique

1) Définitions

a) Energie interne U

L'énergie est une variable fondamentale en thermodynamique. On verra dans le prochain cours que le "premier principe de la thermodynamique" est simplement la conservation de l'énergie totale.

Dans le cours de mécanique, on a défini *l'énergie mécanique* d'un objet macroscopique : $E_m = E_c + E_p$. Cette énergie est "macroscopique", dans le sens où elle est "visible à l'oeil nu" : on voit bien qu'un camion qui roule à 130 km/h a beaucoup d'énergie cinétique, ou qu'une boule de bowling posée sur une étagère à 3m de haut a beaucoup d'énergie potentielle.

Condidérons maintenant un bol contenant de l'eau à $90°C$. A priori, on ne voit pas que l'eau dans le bol contient de l'énergie : elle est parfaitement calme et immobile. Pourtant, si on met la main dedans, cela va être très douloureux ! Le bol contient bien de l'énergie, mais c'est une énergie microscopique, invisible à l'oeil nu, due à l'agitation thermique des molécules d'eau, qui s'agitent dans toutes les directions de l'espace, avec une vitesse d'autant plus grande que la température est grande. Cette énergie microscopique, invisible à l'oeil nu mais que l'on peut facilement ressentir au toucher, s'appelle *énergie interne* et se note U.

Définition : Pour un système thermodynamique S, on appelle énergie interne U la somme :

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

où :

— $E_{c,micro}$ (énergie cinétique microscopique) représente la somme des énergies cinétiques d'agitation thermique de chaque molécule (ou atome) qui constitue le système.

— $E_{p,micro}$ (énergie potentielle microscopique) représente la somme des énergies potentielles d'intéraction des molécules entre elles

Remarque : $E_{c,micro}$ et $E_{p,micro}$ ne sont liées qu'aux mouvements et intéractions à l'échelle *microscopiques.* Ainsi, si on considère un ballon rempli de gaz qui s'élève dans l'air, $E_{c,micro}$ sera la somme des énergies cinétiques des molécules évaluées dans le référentiel du ballon, c'est à dire qu'elle ne tiendra pas compte du mouvement d'ensemble du ballon (qui est de l'énergie cinétique macroscopique). De même, $E_{p,micro}$ ne tiendra compte que des énergies potentielles d'interaction des molécules de gaz

entre elles (intéractions de Van der Waals) et pas de l'énergie potentielle de pesanteur de l'ensemble (qui est de l'énergie potentielle macroscopique).

Propriété : L'énergie interne U est une grandeur *extensive*. Ainsi, pour un système de masse totale m et de quantité de matière n, on sera souvent amenés à définir :

— l'énergie interne massique : $u = \frac{U}{m}$ (qui s'exprime en $J.kg^{-1}$)
— l'énergie interne molaire : $U_m = \frac{U}{n}$ (qui s'exprime en $J.mol^{-1}$).

Remarque : Pour un système thermodynamique quelconque, l'énergie interne est, a priori, une fonction de la quantité de matière n, de la température T, du volume V et de la pression P. On écrira donc $U = U(T, V, P, n)$. On verra cependant dans les paragraphes suivants que, pour des systèmes simples (gaz parfaits, phases condensées idéales), l'énergie interne de dépend que de la quantité de matière et de la température.

b) Capacité thermique à volume constant C_V

Quand on chauffe un système thermodynamique (par exemple de l'eau dans une casserole ou l'air dans une pièce), on lui communique de l'énergie interne (énergie d'agitation thermique).

La question importante qui se pose alors est : quelle est la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour élever sa température de x dégrés. En d'autres termes : quelle sera la variation ΔU d'énergie interne associée à une variation ΔT de la température ?

Par définition, on appelle *capacité thermique à volume constant* C_V la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température, en maintenant la variable V constante. Mathématiquement, cela se note :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

En d'autres termes, si on garde le volume V constant, on a, pour une transformation infinitésimale du système :

$$dU = C_V dT$$

En général, au cours d'une transformation thermodynamique, la capcité thermique C_V du système peut être considérée comme quasi-constante (sauf si la température varie vraiment beaucoup, ou si le système subit un changement d'état). On peut alors intégrer la relation infinitésimale précédente sur toute la transformation et on obtient :

$$\boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$

pour une transformation thermodynamique qui a lieu *à volume constant.*

Remarques :

— Il faut bien préciser "à volume constant" car chauffer un système en maintenant son volume constant (par exemple, en le plaçant dans une enceinte indéformable) n'est pas équivalent à le chauffer en maintenant sa pression constante. On définira plus tard la *capacité thermique à pression constante*, notée C_P qui, en général, est différente de C_V.

  On verra cependant que pour une phase condensée (solide ou liquide) idéale, le volume reste toujours quasi-constant (puisque le système est incompressible et indilatable). Il n'est donc pas utile dans ce cas de préciser "à volume constant", et on pourra parler de "capacité thermique" tout court.

— D'après la relation $\Delta U = C_V \Delta T$, on voit que C_V est l'énergie à fournir à un système pour élever sa température de $1K$ (ou de $1°C$), tout en maintenant son volume constant.

— Unités : On voit immédiatement que dans le système international d'unités, C_V s'exprime en $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

— C_V est clairement une grandeur extensive (pour une même variation de température, il faudra fournir deux fois plus d'énergie si le système est deux fois plus grand). On définira donc, pour un système S de quantité de matière n et de masse m :

  — la capacité thermique *massique* à volume constant : $c_V = \frac{C_V}{m}$

  — la capacité thermique *molaire* à volume constant : $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$

2) Cas des gaz parfaits

a) Gaz parfait monoatomique

Un gaz parfait *monoatomique* est constitué d'atomes seuls (et pas de molécules). Ce n'est pas si fréquent car la plupart des atomes ont spontanément tendance à se combiner pour donner des molécules. Ce sera toutefois le cas de tous lez gaz nobles : Hélium, Néon, Argon, Xénon, Radon.

Calculons l'énergie interne U d'un gaz parfait monoatomique, constitué de N atomes identiques de masse m et animés de vitesses v_i.

On sait que $U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$ où $E_{p,micro}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre les différents atomes du gaz. Cependant, on sait que dans le modèle du gaz parfait, les interactions entre les atomes ou molécules sont négligées. On aura donc : $E_{p,micro} = 0$, et donc $U = E_{c,micro}$, où $E_{c,micro}$ est la somme des énergies cinétiques de tous les atomes qui constituent le gaz.

On a donc :

$$\begin{aligned} U =& E_{c,micro} \\ =& \sum_{atomes} \frac{1}{2} m v_i^2 \\ =& \frac{1}{2} m \times N \times \frac{1}{N} \sum_{atomes} v_i^2 \\ =& \frac{1}{2} m \times N \times v^2 \end{aligned}$$

où v est la *vitesse quadratique moyenne* des atomes qui constituent le gaz. On a vu au paragraphe II 3 b que cette vitesse moyenne est reliée à la température par la relation : $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$. En remplaçant, on obtient donc que, pour un gaz parfait monoatomique :

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

où R est la constante des gaz parfaits.

On peut alors en déduire l'expression de C_V pour un gaz parfait monoatomique : il suffit de dériver l'expression précédente par rapport à la température. On obtient que :

$$\boxed{C_V = \frac{3}{2} n R}$$

pour un gaz parfait monoatomique.

b) Gaz parfait quelconque, première loi de Joule

On vient de voir que pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne s'écrit $U = \frac{3}{2}nRT$. Autrement dit, l'énergie interne *molaire* d'un gaz parfait monoatomique s'écrit $U_m = \frac{3}{2}RT$. Elle ne dépend donc que de la température, et pas du volume (ni de la pression). Ceci est lié au fait que, dans le modèle du gaz parfait, on néglige les interactions entre les particules. Si on tenait compte de ces interactions, il apparaîtrait une énergie potentielle microscopique qui dépendrait de la distance moyenne entre les molécules, et donc du volume, et U_m dépendrait alors à la fois de T et de V. Ainsi, on a :

— $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait
— $U_m = U_m(T, V)$ pour un gaz réel

Le fait que U_m ne dépende que de T, que l'on a démontré au paragraphe précédent pour les gaz parfaits monoatomiques se généralise à tous les gaz parfaits. Ce résultat est parfois appelé la *première loi de Joule.*

Première loi de Joule : l'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température (et pas du volume).

Conséquence importante : on a défini, pour un système thermodynamique quelconque, la capacité thermique à volume constant C_V, telle que $\Delta U = C_V \Delta T$, valable pour toute transformation ayant lieu *à volume constant.* Pour un gaz parfait, comme U ne dépend pas de V, cette ralation ($\Delta U = C_V \Delta T$) *reste vraie même si la transformation considérée n'a pas lieu à volume constant*, ce qui est extrêmement pratique !

Remarque : Cas des gaz parfaits diatomiques : Un gaz parfait *diatomique* est constitué de molécules qui sont elles mêmes constituées de seulement deux atomes. Les exemples les plus courants sont le dioxygène O_2 et le diazote N_2, qui sont les deux constituants largement majoritaires de l'air. Le cas du gaz parfait diatomique est donc très important en thermodynamique car il modélise bien l'air.

Si on calculait l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique, la différence avec le calcul pour le gaz parfait monoatomique est qu'il faudrait aussi tenir compte de l'énergie cinétique associée aux mouvements de rotation des molécules sur elle-même (ces mouvements n'existaient pas pour le GP monoatomique).

Un résultat important mais hors-programme dit que chaque "degré de liberté" du mouvement des particules apporte une énergie cinétique égale à $\frac{1}{2}nRT$. Ainsi, pour un GP monoatomique, comme il n'y a que trois degrés de liberté (de translation), on a $U = \frac{3}{2}nRT$, mais pour un GP diatomique, on rajoute deux degrés de liberté de rotation (pas trois, car la rotation autour de l'axe de la molécule ne compte pas), ce qui donne $U = \frac{5}{2}nRT$. On retiendra donc que :

$$C_V = \frac{5}{2}nR$$

pour un gaz parfait diatomique.

3) Cas des phases condensées (solides et liquides)

Pour les phases condensées, on fera toujours l'hypothèse qu'elles sont *incompressibles et indilatables* et donc que $v = cte$. Ainsi, pour une phase condensée idéale, l'énergie interne molaire ne dépend aussi que de la température (puisque le volume est constant). De plus, comme le volume d'une phase condensée idéale est toujours constant, le fait de préciser "à volume constant" est inutile. On définira donc simplement la "capacité thermique" C de la phase condensée, telle que :

$$\Delta U = C\Delta T$$

pour toute transformation thermodynamique que subit la phase condensée (pas forcément à volume constant).

Il n'y a pas vraiment de formule générale qui donne la valeur de la capacité thermique des différents solides et liquides (contrairement au cas des gaz parfaits). Par contre, on trouve très facilement sur internet les valeurs des capacités thermiques massiques (ou molaires) des solides et liquides courants (eau, fer, glace, verre, huile...). Par exemple, on peut lire sur Wikipedia les capacités thermiques massiques suivantes pour l'eau (liquide) et le fer (solide) à $25°C$ et P_{atm} :

— $c_{eau} = 4186 J.K^{-1}.mol^{-1}$
— $c_{fer} = 444 J.K^{-1}.mol^{-1}$

Remarque : si une recherche en français n'aboutit pas, "capacité thermique massique" se dit "specific heat" en anglais.

Questions :

— 1) Considérons deux pièces de même taille, l'une remplie d'air (initialement à $25°C$ et P_{atm}) et l'autre remplie d'hélium (également à $25°C$ et P_{atm}). Dans chacune des deux pièces se trouve un radiateur électrique identique, que l'on allume pendant une heure. Au final, dans quelle pièce fait-il le plus chaud ?
— 2) Calculer l'énergie qu'il faut fournir à 3kg de fer (resp. 3 kg d'eau) pour faire passer sa température de $20°C$ à $80°C$.
— 3) Pour faire passer 1,5L d'eau de $20°C$ à $90°C$, on utilise une bouilloire sur laquelle on peut lire l'indication "2200 W". Combien de temps doit-on attendre pour que l'eau soit à $90°C$? Quel type d'énergie est transformé en énergie thermique par la bouilloire ? Via quel processus physique ?
— 4) Calculer la capacité thermique *molaire* de l'eau à $25°C$.

IV Changements d'état du corps pur

Par définition, on appelle "corps pur" est un corps formé d'un seul constituant, celui-ci poivant être atomique ou moléculaire.

Exemples :

— Un morceau de fer solide (par opposition à un morceau d'acier, qui est un alliage contenant, entre autres, du fer et du carbone)
— de l'eau distillée (par opposition à de la vodka, qui contient de l'eau et de l'éthanol)
— du diazote gazeux (par opposition à de l'air, qui est un mélange gazeux contenant essentiellement du diazote et du dioxygène)

1) Les trois états de la matière

Un corps pur peut exister sous trois états (on dit aussi trois « phases ») différents, que l'on a déjà décrits dans le cours de chimie. Rappelons brièvement quelques notions :

— L'état solide :
  — C'est le seul état ordonné : les atomes (ou molécules) sont arrangés régulièrement selon un structure cristalline. À cause de l'agitation thermique, les atomes « vibrent » autour de leur position d'équilibre dans la structure ; leurs déplacements sont limités à des petites oscillations autour de la position d'équilibre.
  — C'est en général l'état le plus dense (sauf pour quelques rares exceptions : eau, bismuth).
  — Les particules (atomes ou molécules) étant proches les unes des autres, leurs interactions sont importantes.

    - Cet état se rencontre plutôt à pression élevée et à température basse.
- L'état gazeux (ou vapeur) :
    - C'est toujours l'état le moins dense et le plus désordonné. Du fait de l'agitation thermique, les particules se déplacent librement dans tout le volume disponible. Les chocs entre particules permettent à la température de s'homogénéiser dans le gaz.
    - Les particules étant éloignées les unes des autres, leurs interactions sont faibles et peuvent en première approximation être négligées (modèle du gaz parfait).
    - Cet état se rencontre plutôt aux basses pressions et aux hautes températures.
- L'état liquide :
    - C'est l'état intermédiaire entre le solide et le gaz. Il est toujours bien plus dense que le gaz et presque toujours moins dense que le solide (sauf pour l'eau et le bismuth).
    - C'est un état globalement désordonné, mais tout de même plus ordonné que le gaz (quelques corrélations à courte échelle).
    - Les particules se déplacent en permanence du fait de l'agitation thermique. Contrairement au gaz, elles sont proches les unes des autres et leurs interactions sont importantes.

Remarque : Pour certains corps, il existe plusieurs phases solides différentes ou plusieurs phases liquides différentes, correspondant à des structures microscopiques différentes (et donc à des propriétés physiques différentes). Par exemple, pour le corps pur H_2O, on dénombre 7 types de glace différents, correspondant à des structures cristallines différentes. De même, le fer solide peut exister sous plusieurs formes cristallines différentes : Fe_α, Fe_β, Fe_γ. On parle dans ce cas de différentes *variétés allotropiques*.

Le passage d'un état de la matière à un autre s'appelle *changement d'état* ou encore *transition de phase*.

2) Changements d'état (ou "transitions de phase")

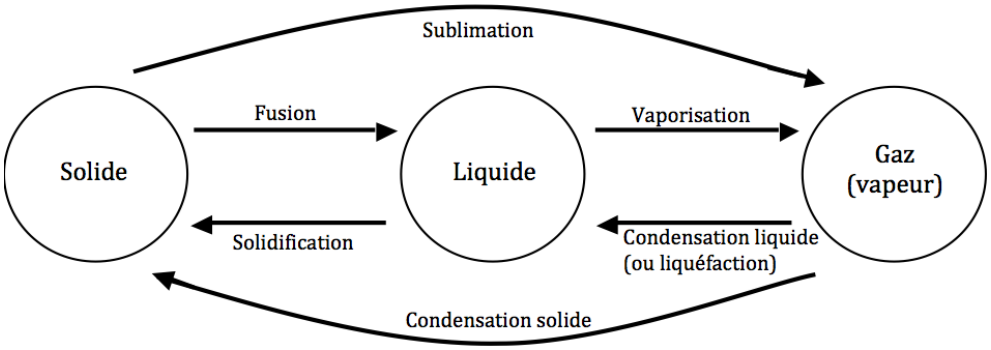


FIGURE 6 – Vocabulaire des transitions de phase

Etudions un peu plus en détail comment se passe un changement d'état. Pour cela, prenons de la glace du congélateur et faisons la chauffer tout en mesurant la température du système au cours du temps. On obtient une courbe à l'allure suivante :

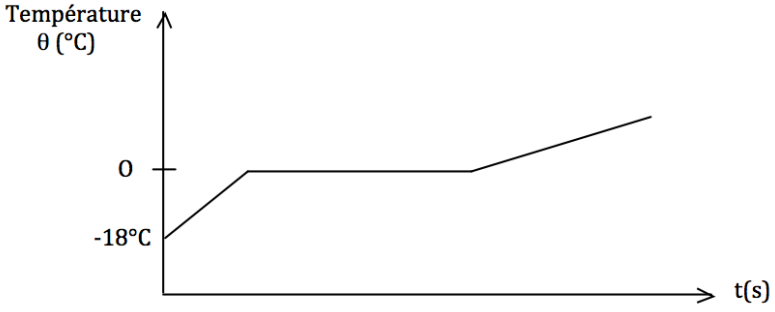


FIGURE 7 – Evolution de la température au cours du temps quand on fait chauffer de la glace

On voit donc que, à une pression donnée (Patm = 1 bar dans notre expérience), la température d'un corps pur reste constante pendant toute la durée du changement d'état.

Ainsi, à une pression donnée, le corps pur ne pourra coexister sous deux phases différentes que pour une seule valeur de la température.

De même, à T donnée, il n'y aura coexistence de deux phases que pour une valeur donnée de la pression. Dans un diagramme (P, T), ceci définit une courbe P = f(T) appelée « courbe d'équilibre » telle que les deux phases ne peuvent coexister qu'au niveau de cette courbe. De plus, cette courbe délimite les domaines d'existence des deux phases.

Diagramme d'état (P,T) :

Pour un corps pur quelconque, ce diagramme a l'allure suivante :

FIGURE 8 – Diagramme d'état pression - température pour un corps pur autre que l'eau

Vocabulaire : Variance d'un système ; point triple :

— On voit que lorsque le corps pur est sous une seule phase, P et T sont indépendants. On a donc besoin de préciser les deux pour connaître l'état du système. On dit alors que la variance du système est de 2 (système "divariant").

— Lorsque le corps pur coexiste sous deux phases, P et T ne sont plus indépendantes et la donnée d'une seule des deux suffit : on dit alors que le système est monovariant (variance = 1).

— Enfin, on voit que le corps pur ne peut coexister sous ses trois phases qu'en un seul point (appelé point triple), i.e. pour une seule valeur P_t de la pression et une seule valeur T_t de la température. La variance du système est alors nulle. Pour l'eau pure, les coordonnées du point triple sont : $P_t = 6,2.10^{-3} bar$ et $T_t = 273,16K$.

On voit donc que l'on peut écrire, pour un corps pur :

$$v = 3 - \varphi$$

où v est la variance et φ le nombre de phases. Cette formule est une version simplifiée d'une formule plus générale appelée « règle de Gibbs » pour le calcul de la variance d'un système.

Définition : Point critique :

La courbe d'équilibre liquide / vapeur est limitée dans le domaine des hautes températures par le point critique (C) au-delà duquel il est impossible de distinguer l'état gazeux de l'état liquide (on parlera alors d'un état « fluide » sans plus de précision). Pour l'eau, les coordonnées du point critique sont : $P_c = 218 bar$ et $T_c = 647°C$.

Remarque : cas particulier de l'eau :

L'eau et le bismuth se distinguent des autres corps purs car la pente de la courbe d'équilibre solide – liquide est négative pour ces deux corps :

FIGURE 9 – Diagramme d'état pression - température pour un corps pur autre que l'eau

Ceci est lié au fait que pour ces deux corps purs seulement, l'état liquide est plus dense que l'état solide (la glace flotte sur l'eau !), et donc, quand on appuie sur de la glace (i.e. on augmente la pression), celle-ci a tendance à se liquéfier (pour diminuer son volume).

Remarque : Etat métastable : Il arrive parfois qu'un corps se trouve dans une phase qui n'est pas celle dans laquelle il devrait se trouver théoriquement selon le diagramme (P, T). On dit alors qu'il est dans un état métastable. La moindre perturbation est alors suffisante à le faire passer dans l'état stable thermodynamiquement (c'est à dire celui prévu par le diagramme (P, T)).

Exemple : À la pression atmosphérique, on peut trouver de l'eau liquide jusqu'à des températures de l'ordre de $-40°C$. On dira que cette eau est surfondue (phénomène de « surfusion »). Il suffit alors de l'agiter un peu ou d'introduire un petit morceau de glace dedans pour que cette eau se solidifie entièrement (voir le site web http ://quadpoint.org/articles/supercooling pour des vidéos de ce phénomène).

3) L'équilibre liquide-vapeur

On va maintenant s'intéresser plus spécifiquement au changement d'état liquide → vapeur (c'est à dire liquide → gaz).

a) Généralités, isothermes d'Andrews

Réalisons l'expérience suivante : on comprime de façon isotherme (c'est à dire en maintenant la température constante) un corps pur qui se trouve initialement à l'état gazeux (par exemple de la vapeur d'eau), et on trace l'évolution de la pression en fonction du volume (ou plutôt du volume *massique* v) du système.

On obtient alors la courbe suivante, appelée *isotherme d'Andrews* :

FIGURE 10 – "Isotherme d'Andrews" correspondant à la compression isotherme d'un corps pur initialement gazeux

Lorsque la pression atteint la valeur permettant l'équilibre liquide – vapeur à la température T donnée, la première goutte de liquide apparaît (point A). Cette pression s'appelle « pression de vapeur saturante » et se note $P_{sat}(T)$. Lorsque $P < P_{sat}$, la vapeur est dite "sèche".

À partir de là se produit le changement d'état : le gaz se transforme progressivement en liquide à $P = cte = P_{sat}(T)$. Lors du changement d'état, la pression reste donc constante mais le volume massique diminue (puisque le liquide est plus dense que le gaz). Enfin, au point B, la dernière bulle de vapeur disparaît, le corps pur est maintenant entièrement à l'état liquide et la pression se remet à varier, très rapidement pour un liquide (v quasi-constant). Un liquide parfaitement incompressible correspondrait d'ailleurs à une droite de pense infinie :

FIGURE 11 – Isotherme d'Andrews dans le cas où le liquide serait parfaitement incompressible

b) Courbe de saturation

L'ensemble des extrémités des paliers de changements d'état obtenus pour un réseau d'isothermes constitue la *courbe de saturation* :

FIGURE 12 – Réseau d'isothermes et courbe de saturation

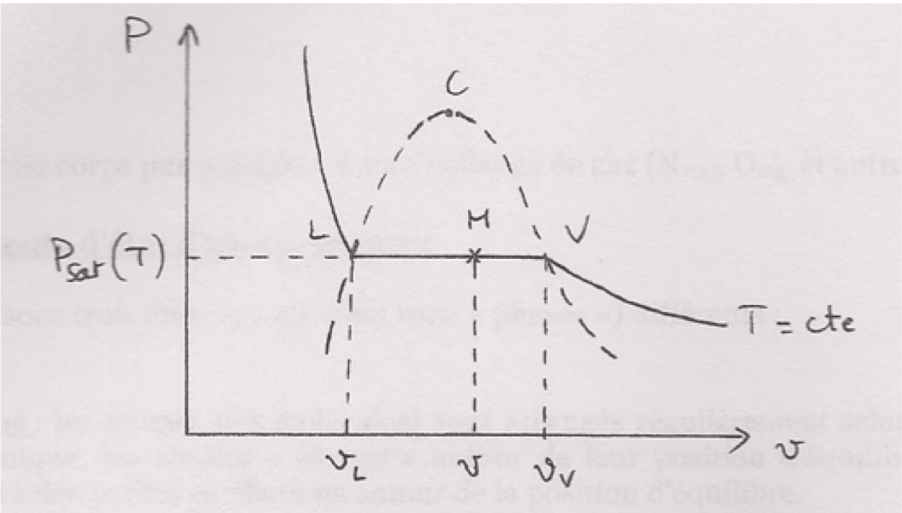
La courbe de saturation se compose de deux parties :

— la partie de droite s'appelle la *courbe de rosée* car elle correspond à l'apparition de la première goutte de liquide quand on parcourt l'isotherme de la droite vers la gauche

— la partie de gauche s'appelle la *courbe d'ébullition* car elle correspond à l'apparition de la première bulle de gaz quand on parcours l'isotherme de la gauche vers la droite

Ces deux courbes se rejoignent au point critique, à partir duquel il n'y a plus de palier de changement d'état (pour $T > T_c$, les isothermes ne présentent plus de palier : on n'observe plus de transition de phase).

c) Titres massiques et "théorème des moments"



En tout point du palier de changement d'état, le liquide et la vapeur coexistent. On peut donc vouloir connaître, en un point M du palier, quelle est la proportion de vapeur et quelle est la proportion de liquide.

Notons m_{tot} la masse totale du corps pur, m_v la masse de vapeur et m_l la masse de liquide.

On définit la "fraction massique" (ou "titre massique") de vapeur comme $x = \frac{m_v}{m_{tot}}$.

De même, on définit la fraction massique de liquide comme $y = \frac{m_l}{m_{tot}}$. On peut facilement vérifier que, comme on pouvait s'y attendre, $x + y = 1$, soit $y = 1 - x$.

On cherche à exprimer x et y en fonction de v (volume massique du mélange liquide-vapeur au point M), v_v (volume massique de la vapeur seule à T et $P_{sat}(T)$) et v_l (volume massique du liquide seul à T et $P_{sat}(T)$).

Théorème des moments :

Le titre massique en vapeur est donné par :

$$x = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

soit, de manière plus intuitives, en utilisant les notations du schéma précédent :

$$x = \frac{LM}{LV}$$

où LM est la distance entre l'extrémité (côté "liquide") du palier et le point M et LV est la longueur totale du palier.

Remarque :

- Ce résultat est donc très simple est très intuitif : la position du point M le long du palier indique directement la proportion de liquide et de vapeur. Si M est au milieu du palier, il y a 50% de liquide et 50% de vapeur ; si M est aux 3/4 du palier (en partant de L), il y a 75% de vapeur et 25% de liquide, etc...
- Attention : parfois le diagramme (P, v) est tracé en échelle logarithmique. Ainsi, tout se passe comme si c'est $log(v)$ qui est tracé en abscisse. Dans ce cas, on n'a plus $x = \frac{LM}{LV}$ (car l'échelle n'est pas linéaire). Par contre, on peut toujours utiliser que $x = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$.

Question :

- Démontrer le théorème des moments.
- Un récipient de volume $V = 2L$, maintenu à la température $T = 100°C$ contient une masse $m = 500g$ d'eau. Quelle est la composition du système ? (liquide seul ? vapeur seule ? mélange dans quelles proportions ?). Vous utiliserez le diagramme (P, v) de l'eau donné à la page suivante.

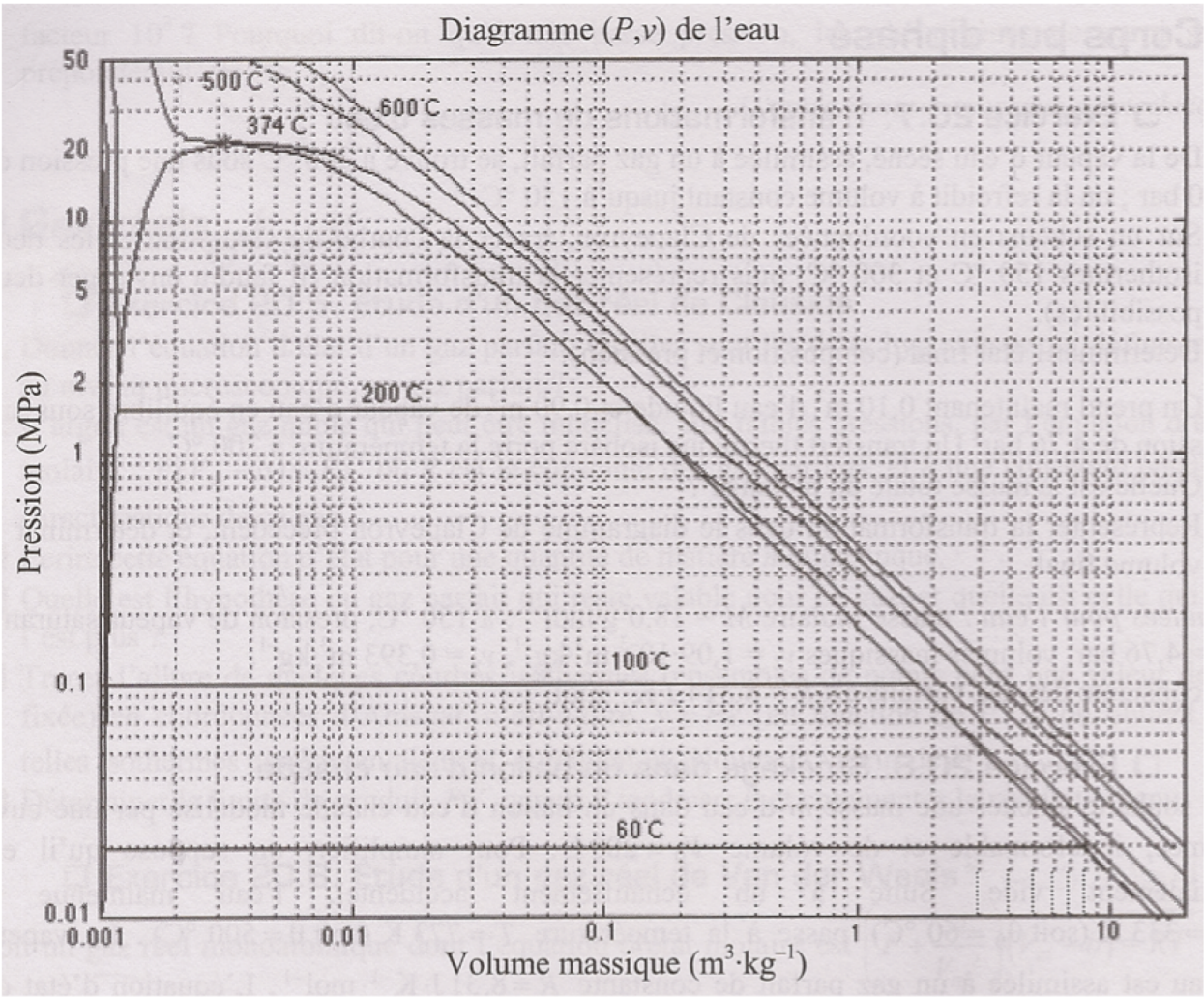


Diagramme (P,v) de l'eau
Pression (MPa)
Volume massique (m³·kg⁻¹)
500°C
600°C
374°C
200°C
100°C
60°C
50
20
10
5
2
1
0.1
0.01
0.001
0.01
0.1
1
10