

Systeme thermodynamique à l'équilibre

21

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

a) 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 $1.10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et la masse volumique de l'air dans les conditions normales de température et de pression vaut $1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). 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 appelée vapeur.

b) 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). À l'échelle de ces particules, appelée échelle microscopique, les états solide, liquide et gaz se différencient par leur structure (voir figure 21.1).

Dans un solide les particules occupent des positions d'équilibre bien définies et régulièrement disposées dans l'espace. Le solide présente 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 plus grande que leur taille. Il n'y a pas d'ordre moléculaire.

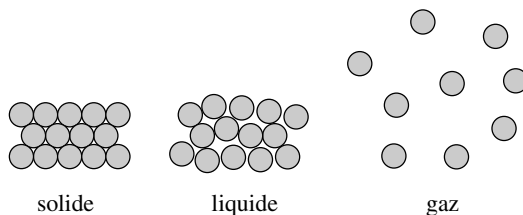


Figure 21.1 – Aspect microscopique des états solide, liquide et gaz.

1.2 L'agitation thermique

Les particules microscopiques 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.

Le physicien français Jean Perrin, au début du $XX^{\text{ème}}$ siècle, mit le premier en évidence l'agitation thermique en étudiant le *mouvement brownien*, mouvement de particules de taille de l'ordre de $1 \mu m$ en suspension dans un liquide. Ces particules ont des trajectoires constituées de segments de droite successifs dont les directions et les longueurs sont aléatoires (voir figure 21.2). Les changements continuels de direction sont dus aux chocs de la particule brownienne avec les molécules du liquide qui sont en mouvement d'agitation thermique.



Figure 21.2 – Simulation d'une trajectoire brownienne.

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. Leur mouvement est analogue à un mouvement brownien.

1.3 Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique

À 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 ordre 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 Le point de vue de la thermodynamique

Une description théorique complète d'un échantillon de matière à l'échelle microscopique supposerait la détermination des positions au cours de temps des N molécules de cet échantillon, soit de $3N$ coordonnées en fonction du temps avec N de l'ordre de 10^{23} . Ceci est impossible, même avec les ordinateurs les plus puissants (les méthodes de la *dynamique moléculaire* permettent de réaliser la simulation d'échantillon dont la taille, dépendant de la puissance de calcul disponible, a pu atteindre $N \sim 10^{12}$ atomes).

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 $-\vec{v}$.

Le passage d'une description au niveau microscopique à une description au niveau macroscopique est illustré par l'exemple suivant.

Exemple

On peut imaginer le système de simulation représenté sur la figure 21.3 : un cylindre contenant des billes d'acier, fermé à sa partie inférieure par un piston mobile, et à sa partie supérieure par une membrane permettant d'enregistrer les chocs des billes venant la percuter. Le piston a un mouvement oscillatoire.

S'il y a peu de billes ou si le piston va lentement, peu de billes viendront percuter la membrane pendant une seconde et on pourra enregistrer chaque choc indépendamment (voir figure 21.4).

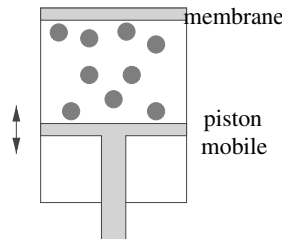


Figure 21.3 – Simulation : billes dans un cylindre.

En revanche, s'il y a beaucoup de billes et que l'oscillation est d'amplitude et de fréquence suffisantes, on ne pourra distinguer chaque choc car un nombre important de billes viendra percuter la membrane par seconde, on ne pourra mesurer que la force moyenne s'exerçant sur la paroi (voir figure 21.5).

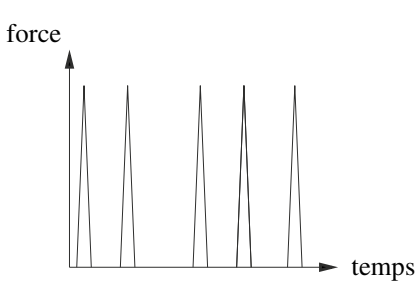


Figure 21.4 – Force exercée dans le cas d'une seule bille.

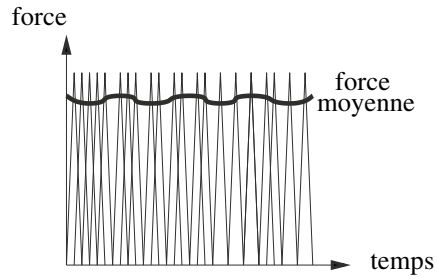


Figure 21.5 – Force exercée dans le cas de nombreuses billes.

2 Système thermodynamique, variables d'état

2.1 Système thermodynamique

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 mésoscopiques est aussi un système thermodynamique. On peut prendre pour système un objet complexe comme, par exemple, un appareil de climatisation.

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'intérieur de la surface de contrôle fait partie du système et tout ce qui est à l'extérieur de la surface de contrôle ne fait pas partie du système.

On s'intéresse ensuite aux différents échanges (matière, énergie...) entre le système et l'extérieur.

Un **système fermé** est un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur. Dans le cas contraire on parle de **système ouvert**.

Dans le cas d'un système fermé, rien, ni matière, ni énergie, ne traverse la surface de contrôle.

Exemple

On prend pour système l'air contenu dans la chambre à air d'un pneu. La surface de contrôle est la surface intérieure de la chambre à air. C'est un système ouvert pendant qu'on gonfle le pneu. C'est un système fermé quand la voiture roule. En cas de crevaillon, c'est un système ouvert !

2.2 Variables d'état

a) Définition

Les **variables d'état** sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

Ce sont les grandeurs physiques 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 définissable 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.

b) Pression et température

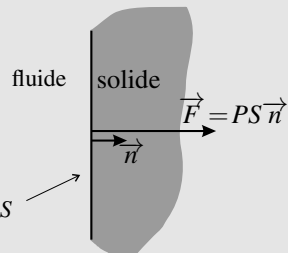
La **pression** mesure à l'échelle macroscopique l'effet des chocs des molécules en mouvement sur la paroi d'un récipient ou la membrane sensible d'un capteur de pression. Par leurs chocs, les molécules exercent une force sur la paroi. Cette force fluctue et on ne mesure, à l'échelle macroscopique, que sa valeur moyenne (comme dans le cas des billes ci-dessus). 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 Pa : surface S
 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$.



Remarque

Le pascal est une unité assez petite. On utilise souvent le bar : $1 \text{ bar} = 1.10^5 \text{ Pa}$. Mais il ne faut pas oublier que l'unité du Système International est le pascal.

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 (voir ci-dessous) 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 (voir ci-dessous). Elle se mesure en kelvin, de symbole K. On utilise couramment les degrés Celsius, de symbole °C. Le lien entre la température T en kelvin et la température θ en degré Celsius est :

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

c) Variables d'état d'un échantillon de corps pur

Pour donner la « taille » d'un échantillon de corps pur, on peut préciser sa masse. Il est parfois plus intéressant de considérer sa **quantité de matière** n . Ces deux variables sont liées par la relation :

$$n = \frac{m}{M},$$

où M est la **masse molaire**. Finalement :

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 .

Dans le cas d'un système fermé, les variables d'état n et m sont fixées et ne peuvent être modifiées.

d) 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 $n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$ qui s'exprime en moles (unité du Système International de symbole mol) et la masse m sont des variables d'état extensives.

e) Variables intensives

Une **variable intensive** est une variable Y 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.

f) Grandeurs extensives d'un corps pur monophasé

Dans ce paragraphe 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 $\rho = \frac{m}{V}$ est la masse volumique.

Les grandeurs molaires et massiques d'usage courant sont rassemblées dans le tableau 21.1.

grandeur extensive	notation	grandeur molaire	grandeur massique
volume	V	V_m	$v = \frac{1}{\rho}$
masse	m	M	1
quantité de matière	n	1	$\frac{1}{M}$
énergie interne	U	U_m	u
capacité thermique	C_V	$C_{V,m}$	c_V

Tableau 21.1 – Grandeurs extensives X , valeur molaires X_m et valeur massique x .
L'énergie interne et la capacité thermique sont définies dans le paragraphe 5.

3 Équilibre thermodynamique

3.1 Définition

Tout système thermodynamique abandonné à lui-même tend vers un état d'équilibre dans lequel ses variables d'état ne changent 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 Équilibre thermodynamique local

Il arrive qu'un système Σ soumis à une contrainte externe atteigne un état stationnaire (c'est-à-dire invariable dans le temps) mais dans lequel un paramètre d'état intensif Y n'est pas homogène (sa valeur dépend du point du système où on le mesure). Dans ce cas on ne peut pas attribuer une valeur à Y pour le système Σ et donc Σ n'est pas un système à l'équilibre.

Cependant on peut diviser Σ en volumes mésoscopiques pour lesquels Y a une valeur bien déterminée : il suffit que la taille des volumes mésoscopiques soit très inférieure à la distance caractéristique de variation de Y . Ceci permet de définir $Y(M)$, valeur locale de Y en un point M du système.

On fait de plus l'hypothèse d'**équilibre thermodynamique local** selon laquelle ces volumes mésoscopiques sont quasiment des systèmes thermodynamiques à l'équilibre.

Le système hors d'équilibre Σ peut être décrit comme une réunion de systèmes thermodynamiques à l'équilibre.

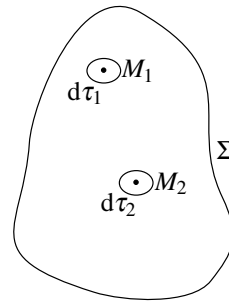


Figure 21.6 – $Y(M_1) \neq Y(M_2)$ donc Σ n'est pas un système à l'équilibre, mais $d\tau_1$ et $d\tau_2$ sont des systèmes à l'équilibre.

3.3 Conditions 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 d'**équilibre thermique**,
- la condition d'**équilibre de diffusion**.

a) Équilibre mécanique

La condition d'équilibre mécanique 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 (voir figure 21.7) 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 $F_{1 \rightarrow 2} \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$.

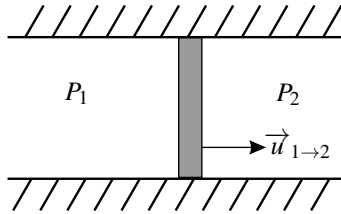


Figure 21.7 – Paroi mobile séparant deux gaz.

La condition d'équilibre mécanique de la paroi s'écrit :

$$0 = P_1 S - P_2 S + F_{1 \rightarrow 2} \quad \text{d'où} \quad P_1 = P_2 - \frac{F_{1 \rightarrow 2}}{S}.$$

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 :

$$P_1 = P_2.$$

b) Équilibre thermique

La condition d'équilibre thermique impose l'égalité de température 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).

Remarque

On introduira dans le chapitre suivant la notion de paroi adiabatique. Quand une telle paroi sépare deux systèmes, on peut considérer un état d'équilibre transitoire dans lequel les températures des deux systèmes ne sont pas égales.

c) Équilibre de diffusion

Cette condition intervient lorsque le système est un échantillon de corps pur *diphase* (c'est-à-dire sous deux phases physiques différentes). Elle impose une relation entre la pression P et la température T dans le système. Ceci sera précisé dans le paragraphe 7.

4 Équation 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 :

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



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 Équation d'état d'un gaz parfait

a) Le modèle du gaz parfait

Le **gaz parfait** est 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 du gaz 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 :

$$PV = nRT, \quad (21.1)$$

où $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ est **constante des gaz parfaits**.



Il est important de noter que dans l'équation (21.1), les différentes grandeurs sont exprimées dans les unités du Système International :

- P en pascal,
- V en mètre cube,
- T en kelvin,
- n en mole.

D'après l'équation du gaz parfait le volume molaire V_m d'un gaz parfait, pour une température T et une pression P , est :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P},$$

et le volume massique :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mP} = \frac{RT}{MP},$$

où M est la masse molaire du gaz parfait.

Exemple

Bien que les gaz réels ne se comportent en général pas comme le gaz parfait (voir ci-dessous), cette formule permet de trouver le bon ordre de grandeur du volume molaire

d'un gaz. Par exemple, dans les conditions normales de température et pression (CNTP), soit pour $T = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, on calcule :

$$V_m = \frac{8,3145 \times 273,15}{1,0133 \cdot 10^5} = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 22,41 \text{ L}.$$

Dans des conditions de température et de pression les gaz parfaits ont tous le même volume molaire, mais leur volume massique dépend de la masse molaire. Pour de l'air, de masse molaire $M_{\text{air}} = 29,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, le volume massique dans les conditions normales est :

$$v_{\text{air}} = \frac{V_m}{M_{\text{air}}} = \frac{22,41}{29,0 \cdot 10^{-3}} = 0,773 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

et la masse volumique :

$$\rho_{\text{air}} = \frac{1}{v_{\text{air}}} = 1,29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3},$$

valeur qui a été donnée au début de ce chapitre.

b) Validité du modèle du gaz parfait

Comme il a été dit plus haut, 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 21.8 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.

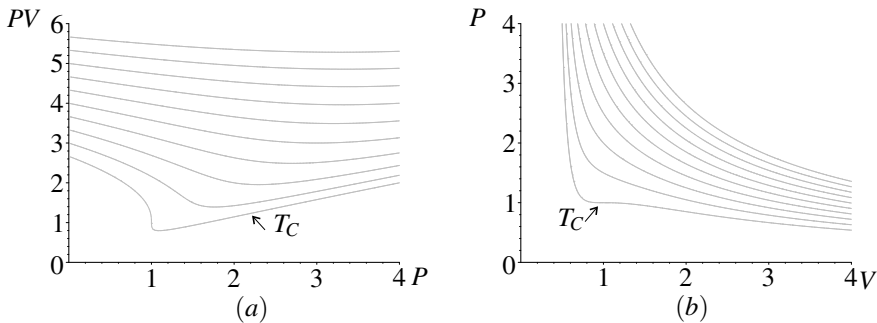


Figure 21.8 – Isothermes d'un gaz réel : (a) dans le diagramme d'Amagat, (b) dans le diagramme de Clapeyron. Les isothermes ont été tracées par un logiciel avec une équation d'état plus réaliste que l'équation du gaz parfait. Elles correspondent aux mêmes températures sur les deux diagrammes : la plus basse est la température critique T_C (définie plus loin dans ce chapitre) et les températures sont régulièrement espacées de $\frac{1}{8}T_C$. Les pressions et volumes sont dans des unités adaptées.

Le diagramme **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 thermo-

dynamique, 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**. Sur la figure elles ont été tracées par ordinateur mais elles peuvent être obtenues expérimentalement. Pour cela 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.

Les isothermes expérimentales pour la plupart des gaz ont l'allure qui est visible sur la figure 21.8. Ces gaz se comportent-ils comme des gaz parfaits ? La réponse est clairement non puisque, pour un gaz parfait, l'isotherme T_0 a pour équation $PV = nRT_0 = \text{constante}$, donc c'est une droite horizontale. Les isothermes d'un gaz réel dans le diagramme d'Amagat ne sont pas des droites horizontales et cela montre que les gaz réels ne se comportent pas comme des gaz parfaits. Cependant on constate expérimentalement que le point de départ des isothermes, sur l'axe des ordonnées, a un ordonnée proportionnelle à T_0 , c'est-à-dire que si P tend vers 0, le rapport $\frac{PV}{T_0}$ tend vers une constante, conformément à l'équation d'état du gaz parfait.

Le diagramme **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 son volume V et mesurer sa pression P , pour construire point par point l'isotherme T_0 .

Pour un gaz parfait, l'isotherme T_0 dans le diagramme de Clapeyron a pour équation $PV = nRT_0 = \text{constante}$, c'est donc une hyperbole. Sur la figure 21.8, les isothermes correspondant aux plus grandes températures ont l'allure d'hyperboles mais le diagramme d'Amagat montre bien que le gaz ne se comporte pas comme un gaz parfait.

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

4.3 Équation 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.

La 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.

Exemple

Il faut connaître l'ordre de grandeur du volume molaire d'une phase condensée. On peut prendre comme point de repère l'exemple de l'eau dont la masse volumique dans les conditions normales est bien connue : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La masse molaire de l'eau étant $M_{\text{eau}} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, on peut en déduire :

$$V_{m,\text{eau}} = \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^3} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Il est environ 1000 fois plus petit que le volume molaire du gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression que l'on a calculé plus haut.

5 Énergie interne, capacité thermique à volume constant

5.1 L'énergie interne U

a) 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 :

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

b) 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 . Cette propriété sera utilisée pour calculer l'énergie interne d'un système complexe. Les propriétés d'extensivité et d'additivité sont liées (en particulier l'additivité implique l'extensivité) et très souvent confondues. On pourra considérer que les deux adjectifs sont synonymes.

5.2 La capacité thermique à volume constant C_V

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système *fermé* Σ la grandeur C_V telle que la variation dU de l'énergie interne de Σ lorsque la température varie de dT , *le volume restant constant*, est :

$$dU = C_V dT.$$

C_V se mesure en joules par kelvin : $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

La capacité thermique à volume constant dépend *a priori* de la température. Ainsi, la variation d'énergie interne du système dans une transformation isochore (c'est-à-dire dans laquelle le volume du système reste constant) où la température passe de la valeur T_i à la valeur T_f est donnée par :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT. \quad (21.2)$$

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 est se calcule par :

$$C_V = nC_{Vm},$$

où C_{Vm} est la **capacité thermique molaire à volume constant** qui s'exprime en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

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 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

5.3 Cas d'un gaz parfait

a) Cas du 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 :

$$U = \frac{3}{2}nRT. \quad (21.3)$$

Si T varie de dT , U varie de $dU = \frac{3}{2}nRdT$ donc la capacité thermique à volume constant est :

$$C_V = \frac{3}{2}nR. \quad (21.4)$$

La capacité thermique à volume constant molaire et la capacité thermique à volume constant massique sont donc, notant M la masse molaire du gaz :

$$C_{Vm} = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad c_V = \frac{3}{2}\frac{R}{M}.$$

Numériquement : $C_{Vm} = 12,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. La capacité thermique molaire ne dépend pas de la masse molaire du gaz parfait, mais la capacité thermique massique en dépend. Dans le cas, par exemple, de l'hélium de masse molaire $M_{\text{He}} = 4,00\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $c_V = 3,13\cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. D'après l'équation (21.3), l'énergie interne molaire du gaz parfait monoatomique est

$$U_m = \frac{3}{2}RT.$$

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

b) 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 :

$$C_{Vm} = \frac{dU_m}{dT}.$$

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

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

et si 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 :

$$\Delta U_m = U_{m,f} - U_{m,i} = C_{Vm}(T_f - T_i). \quad (21.5)$$

5.4 Cas d'une phase condensée incompressible

a) Énergie interne d'une phase condensée incompressible

Comme il a été dit plus haut, les phases condensées (solide et liquide) sont quasiment incompressibles. Ainsi, le volume molaire V_m est une constante V_{m0} . L'énergie interne molaire U_m peut dépendre *a 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 :

$$C_{Vm} = \frac{dU_m}{dT}.$$

On utilise souvent pour les phases condensées l'énergie interne massique $u(T)$ et la capacité thermique à volume constant massique : $c_V = \frac{du}{dT}$.

b) 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 $C_{Vm,\text{eau}} = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Toutefois l'eau est un liquide de capacité thermique particulièrement élevée.

La capacité thermique molaire à volume constant de nombreux corps purs à l'état solide aux températures usuelles vérifie $C_{Vm} \simeq 3R$ soit $C_{Vm} \approx 25 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce résultat est la loi empirique de Dulong et Petit.

c) 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 :

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

6 Vitesse quadratique moyenne (PTSI)

6.1 Définition

Dans ce paragraphe on s'intéresse à un gaz du point de vue microscopique. Les particules microscopiques sont animés de mouvement désordonnée et incessants. Peut-on calculer l'ordre de grandeur de leur vitesse ?

On appelle **vitesse quadratique moyenne** u la racine carrée de la moyenne du carré de la vitesse \vec{v} des particules microscopiques (atomes ou molécules) du gaz :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}, \text{ en notant } v^2 = \|\vec{v}\|^2.$$

S'il y a N atomes dans le gaz et que l'atome numéro i a pour vitesse \vec{v}_i , alors :

$$u^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2.$$

6.2 Expression en fonction de la température

Dans le cas d'un gaz monoatomique, on connaît l'expression de l'énergie interne :

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

Par définition, l'énergie interne est la somme de l'énergie cinétique des atomes et de leur énergie potentielle d'interaction. Pour un gaz parfait les particules n'ont pas d'énergie potentielle d'interaction.

L'énergie cinétique d'un atome, de masse m^* , et de vitesse \vec{v}_i est $E_c = \frac{1}{2}m^*v_i^2$. L'énergie interne du gaz est donc :

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m^*v_i^2 = \frac{1}{2}m^* \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2}Nm^*u^2.$$

D'autre part, $M = \mathcal{N}_A m^*$, où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro, et $N = n\mathcal{N}_A$. Il vient donc :

$$U = \frac{1}{2}nMu^2.$$

En rapprochant cette expression de l'énergie interne de l'expression rappelée en début de calcul on trouve :

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (21.6)$$

Cette relation est aussi valable aussi dans le cas d'un gaz de molécules polyatomiques.

6.3 Ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne

On peut calculer u dans le cas de deux gaz pour se rendre compte de l'ordre de grandeur important de cette vitesse à une température de 300 K :

- pour le dihydrogène H_2 , $m_{\text{H}_2}^* = 2 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg (deux fois la masse d'un proton) et :

$$u_{\text{H}_2} = \sqrt{\frac{3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 300}{2 \times 1,67 \cdot 10^{-27}}} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1},$$

- pour le dioxygène O_2 , $m_{\text{O}_2}^* \simeq 32 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg et :

$$u_{\text{O}_2} \simeq \frac{1}{\sqrt{16}}u_{\text{H}_2} = 4,7 \cdot 10^2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$

On peut être impressionné par des valeurs aussi élevées. Les vitesses des molécules peuvent être très importantes.

7 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.

7.1 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 **changement d'état**. Les noms des différents changements d'état sont sur la figure 21.9.

Les changements d'état 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 les réfrigérateurs, congélateurs, climatiseurs, pompes à chaleur (voir chapitre 25).

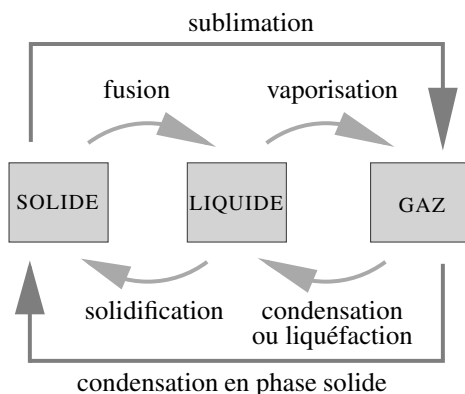


Figure 21.9 – Le vocabulaire des changements d'état.

Remarque

Pour certains corps, il existe plusieurs phases solides appelées *variétés allotropiques*. Pour l'eau, par exemple, on connaît plus de 11 types de glace. Le changement d'état entre deux variétés allotropiques d'un solide s'appelle *transition allotropique*.

7.2 Diagramme de phases (P, T)

Pour chaque corps pur on établit expérimentalement des **diagrammes de phases** qui indiquent sous quelle phase physique ce corps se présente suivant les valeurs de certains paramètres d'état. Le diagramme le plus simple est le diagramme (P, T) sur lequel on a la pression en ordonnée et la température en abscisse.

a) Deux exemples

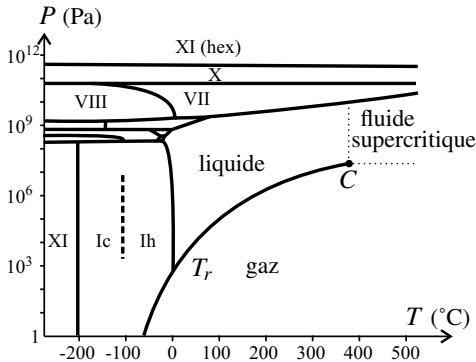


Figure 21.10 – Diagramme de phases (P, T) de l'eau. Chaque chiffre romain correspond à une variété allotropique de la glace.

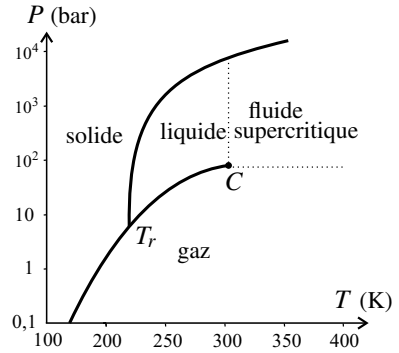


Figure 21.11 – Diagramme de phases (P, T) du dioxyde de carbone CO_2

Les figures 21.10 et 21.11 montrent les diagrammes de phases (P, T) de l'eau et du dioxyde de carbone avec une échelle logarithmique pour la pression afin de couvrir une très large gamme de valeurs. Les figures 21.12 et 21.13 montrent une partie des mêmes diagrammes avec une échelle linéaire pour la pression (et une gamme de pressions réduite).

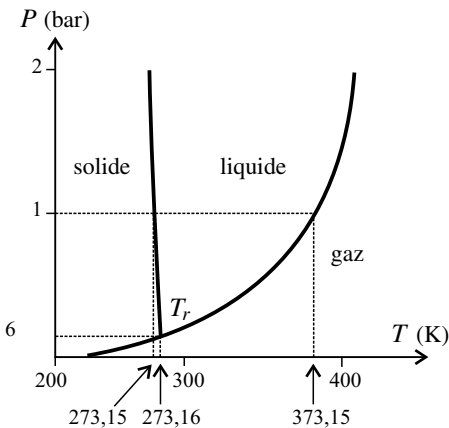


Figure 21.12 – Diagramme de phases de l'eau.

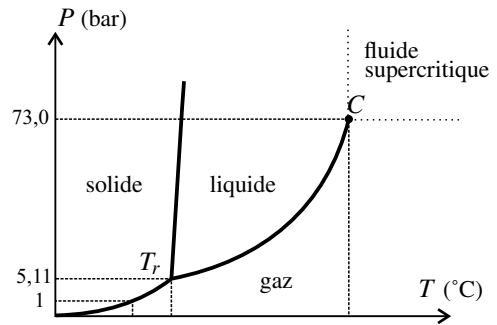


Figure 21.13 – Diagramme de phases du dioxyde de carbone.

b) Interprétation du diagramme

Identification des zones On peut retrouver facilement sur un diagramme simple comme ceux des figures 21.10 et 21.11 l'attribution des trois zones aux phases solide, liquide et gaz :

- la phase stable pour les plus hautes pressions et les plus basses températures est la phase solide,
- le liquide est stable pour des pressions plus élevées que le gaz.

Condition d'équilibre entre deux phases Deux phases différentes ne coexistent à l'équilibre que sur la courbe du diagramme (P, T) qui sépare leurs zones de stabilité. Ceci impose une relation entre la pression P et la température T appelée la condition d'équilibre de diffusion :

Un corps ne peut exister à l'équilibre simultanément dans deux phases différentes I et II que si la pression et la température vérifient :

$$P = P_{I-II}(T)$$

où $P_{I-II}(T)$ est la **pression d'équilibre** à la température T pour les phases I et II de ce corps pur.

La courbe séparant les zones de stabilité des phases I et II dans le diagramme de phases (P, T) est la représentation graphique de la pression d'équilibre P_{I-II} en fonction de T .

Exemple

Sur le diagramme de l'eau figure 21.12 on retrouve des valeurs connues :

- $P_{L-G}(373, 15\text{K}) = 1 \text{ bar}$, ce qui correspond au fait que l'eau bout à 100°C ;
- $P_{S-L}(273, 15\text{K}) = 1 \text{ bar}$, ce qui correspond au fait que l'eau gèle à 0°C .

Sur le diagramme du dioxyde de carbone figure 21.13, on lit que $P_{S-G}(-78, 5^\circ\text{C}) = 1 \text{ bar}$. Ainsi, sous une pression de 1 bar le gaz se transforme en solide (neige carbonique) à la température de $-78, 5^\circ\text{C}$.

Point triple Il existe sur le diagramme un point, appelé **point triple**, où les trois phases solide, liquide et gaz coexistent à l'équilibre. C'est le point noté T_r sur le diagramme, dont les coordonnées (P_{T_r}, T_{T_r}) sont telles que :

$$P_{T_r} = P_{S-L}(T_{T_r}) = P_{L-G}(T_{T_r}) = P_{S-G}(T_{T_r}).$$

Les coordonnées du point triple sont caractéristiques du corps pur.

Exemple

Les coordonnées du point triple de l'eau sont : $T_{T_r, H_2O} = 273,16 \text{ K}$ et $P_{T_r, H_2O} = 611 \text{ Pa}$.

Les coordonnées du point triple du dioxyde de carbone sont : $T_{T_r, CO_2} = 56,4 \text{ K}$ et $P_{T_r, CO_2} = 5,11 \text{ bar}$.

Point critique On peut constater sur les figures 21.10, 21.11 et 21.13 que la courbe d'équilibre entre le liquide et le gaz s'interrompt en un point noté C . Ce point est appelé **point**

critique. Les coordonnées P_C et T_C de ce point sont appelées pression critique et température critique.

L'état physique du corps pur pour une température supérieure à sa température critique et une pression supérieure sa pression critique est appelé **fluide supercritique**. Cet état fluide ne peut être qualifié ni de gazeux, ni de liquide.

Exemple

Les coordonnées du point critique de l'eau sont : $T_{C,H_2O} = 647^\circ\text{C}$ et $P_{C,H_2O} = 218$ bar.

Expérience

La courbe d'équilibre solide-liquide de l'eau présente une pente négative, ce qui est exceptionnel : les courbes d'équilibre entre phases de natures différentes sont dans la quasi-totalité des cas des courbes croissantes.

L'expérience représentée ci-contre met en évidence cette particularité. On suspend à un fil de fer posé sur un bloc de glace deux masses de 1 kg. On constate que le fil de fer s'enfonce dans la glace qui se referme après son passage.



L'explication est que la pression sous le fil est très supérieure à la pression atmosphérique donc supérieure à la pression d'équilibre P_{S-L} entre l'eau solide et l'eau liquide à la température du glaçon (cette pression est proche de la pression atmosphérique, puisque le glaçon est à une température proche de 0°C).

Or dans le cas de l'eau, c'est le liquide qui est stable pour $P > P_{S-L}$ (voir figure 21.12) donc la glace fond sous le fil. Le fil s'enfonce et au-dessus du fil la pression étant égale à la pression atmosphérique la glace se reforme. Quand le fil a traversé la glace, le morceau de glace est intact, en un seul morceau.

7.3 Variables 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 de 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 de 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} respectifs des phases I et II dans le système

définis par :

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

ou les **titres molaires** :

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

Ces titres vérifient les relations : $w_I + w_{II} = 1$ et $x_I + x_{II} = 1$. De plus, M étant la masse molaire du corps pur considéré, on a : $m_I = n_I M$ et $m_{II} = n_{II} M$, de sorte que :

$$w_I = x_I \quad \text{et} \quad w_{II} = x_{II}.$$

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 molaire) x_{II} de la phase II .

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

- la pression, qui est nécessairement :

$$P = P_{I-II}(T),$$

- 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 :

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

- le volume massique global du système :

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



Le volume massique ou le volume molaire d'une phase condensée 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 :

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

8 Étude de l'équilibre liquide-gaz

Dans ce paragraphe 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 ».

8.1 Pression de vapeur saturante

La pression d'équilibre entre le liquide et le gaz à la température T , $P_{L-G}(T)$, est appelée **pression de vapeur saturante**. Dans la suite on la notera $P_{\text{sat}}(T)$, selon l'usage le plus répandu.

La courbe représentative de $P_{\text{sat}}(T)$ en fonction de T commence au point triple et se termine au point critique.

C'est, dans le plan (P, T) , le lieu des points où il y a équilibre entre le liquide et la vapeur. Elle sépare le domaine où le corps pur est liquide du domaine où il est gazeux.

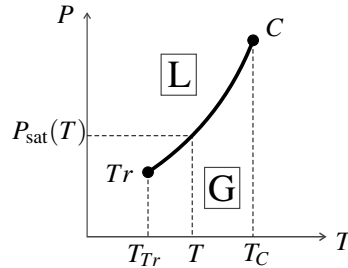


Figure 21.14 – Courbe $P_{\text{sat}}(T)$.

Pour un système contenant un corps pur, à la température T et la pression P :

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

On ne peut donc pas observer de vapeur sèche pour une pression supérieure à la pression de vapeur saturante.

Exemple

On introduit dans une enceinte de volume V une masse $m = 100$ g d'eau liquide. L'enceinte est maintenue à la température $T = 423$ K, température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau est $P_{\text{sat}} = 4,76$ bar. On veut déterminer l'état d'équilibre atteint par l'eau pour $V = V_1 = 50$ L, puis pour $V = V_2 = 1$ L.

On fait l'hypothèse que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait. Le volume massique de l'eau liquide à la température de l'expérience est $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. La masse molaire de l'eau est $M_{\text{eau}} = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On se sait pas *a priori* si dans le système à l'état final l'eau est sous forme liquide uniquement, à la fois sous forme liquide et vapeur ou bien sous forme vapeur uniquement. On commence par supposer qu'il n'y a que de la vapeur. La pression est alors donnée par la formule des gaz parfaits :

$$P = \frac{mRT}{M_{\text{eau}}V}.$$

- Pour $V = V_1$ cette formule donne : $P_1 = \frac{0,100 \times 8,314}{0,018 \cdot 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 3,9 \text{ bar}$. Cette valeur étant inférieure à P_{sat} , l'hypothèse d'une vapeur sèche est confirmée.
- Pour $V = V_2$ cette formule donne : $P_2 = 195 \text{ bar}$, valeur supérieure à P_{sat} , ce qui est impossible. L'hypothèse d'une vapeur sèche est donc fautive. Le système est diphasé dans l'état final et $P_2 = P_{\text{sat}}$.

Pour connaître complètement l'état d'équilibre du système dans le deuxième cas, il faut calculer le titre massique en vapeur x_G .

La masse de liquide dans le système est $m_L = (1 - x_G)m$, et son volume $V_L = m_L v_L = (1 - x_G)mv_L$.

Le volume de la vapeur est ainsi $V_G = V_2 - V_L = V_2 - (1 - x_G)mv_L$. La masse de vapeur est $m_G = x_G m$, donc l'équation des gaz parfaits s'écrit :

$$P_{\text{sat}} V_G = \frac{m_G R T}{M} \quad \text{soit} \quad P_{\text{sat}} (V - (1 - x_G)mv_L) = \frac{x_G m R T}{M_{\text{eau}}}$$

On en tire :

$$x_G = \frac{V_2 - mv_L}{\frac{m R T}{M_{\text{eau}} P_{\text{sat}}} - mv_L} = 0,22.$$

Conclusion : pour $V = V_2$ le système à l'équilibre est composé de $m_G = 22 \text{ g}$ de vapeur d'eau et $m_L = 78 \text{ g}$ d'eau liquide.

8.2 Variation de P_{sat} avec T

Comme on le voit sur la figure 21.14, P_{sat} est une fonction croissante de la température.

Pour l'eau, il existe 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 :

$$\ln P_{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} - C \ln T \quad \text{où } A, B \text{ et } C \text{ sont des constantes ;}$$

- la formule de Duperray ci-dessous, dans laquelle θ est la température en °C et qui est valable seulement autour de 100°C :

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

8.3 Température d'ébullition

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

$$P_{\text{sat}}(T_{\text{eb}}(P)) = P.$$

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

Exemple

La température d'ébullition de l'eau à la pression $P_0 = 1,0$ bar est $\theta_{eb,0} = 100^\circ\text{C}$. En altitude, la pression atmosphérique est notablement plus faible que P_0 . La température d'ébullition est donc inférieure à celle observée au niveau de la mer. À 5 000 m la pression n'est plus que $P = 0,7$ bar en moyenne et, d'après la formule de Dupré, sous cette pression la température d'ébullition est : $\theta_{eb} = \theta_{eb,0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1}{4}} \simeq 90^\circ\text{C}$. Ceci n'est pas sans conséquence : en altitude, il faut plus de temps pour cuire un aliment dans l'eau bouillante car la température de l'eau est plus faible !

8.4 Diagramme de Clapeyron

Sur la figure 21.8 page 765, on a observé les isothermes d'un gaz réel dans le diagramme de Clapeyron pour des températures T supérieures à la température critique T_C . On s'intéresse maintenant aux isothermes pour des températures inférieures à T_C .

En dessous de la température critique on peut avoir deux phases fluides, liquide et vapeur. La figure 21.15 montre des isothermes obtenues expérimentalement pour l'hexafluorure de soufre SF_6 . On observe sur ces isotherme des paliers horizontaux correspondant à l'existence simultanée, dans la cellule expérimentale, de liquide et de vapeur. De telles isothermes portent le nom d'**isothermes d'Andrews**. L'ordonnée du palier est la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T_0)$ à la température T_0 de l'isotherme.

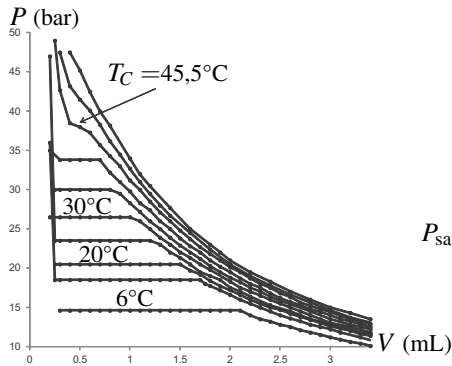


Figure 21.15 – Diagramme de Clapeyron expérimental de SF_6

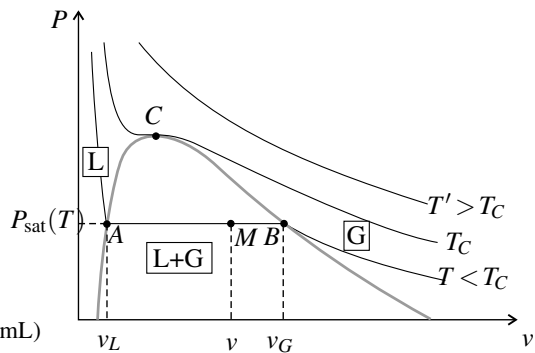


Figure 21.16 – Diagramme de Clapeyron ($P > P_r$ et $T > T_r$).

La figure 21.16 représente l'allure globale du diagramme. Les points A et B aux extrémités de ces paliers forment une courbe en forme de cloche (en gris sur la figure 21.16), appelée **courbe de saturation**, qui délimite le domaine d'existence simultanée de liquide et de gaz (domaine L+G sur la figure). La partie de la courbe de saturation située à gauche de C , de forte pente positive, s'appelle la **courbe d'ébullition**. La partie située à droite de C de pente

négative moins importante est la **courbe de rosée**.

De l'autre côté de la courbe de saturation par rapport au domaine L+G on trouve :

- du côté des petits volumes massiques le domaine où le liquide existe seul (domaine L sur la figure),
- du côté des grands volumes massiques le domaine où le gaz existe seul (domaine G sur la figure).

Remarque

On constate sur le diagramme expérimental de la figure 21.15 que les isothermes sont beaucoup plus pentues dans la zone du liquide que dans la zone du gaz. Ceci montre qu'il est beaucoup plus difficile de comprimer un liquide qu'un gaz.

8.5 Composition du mélange liquide-gaz

On considère, à la température T et à la pression $P_{\text{sat}}(T)$, un échantillon de corps pur contenant du liquide et du gaz. Ce système est représenté par le point M sur le diagramme de Clapeyron (voir figure 21.16). L'abscisse de M est le volume massique v de l'échantillon.

Pour connaître l'état du système il faut connaître les titres molaires ou massiques (ici identiques) x_L et x_G respectifs des phases liquide et gaz. On va voir que la position du point M sur le palier de liquéfaction AB donne ce renseignement.

On peut d'abord remarquer que si M est en A , c'est-à-dire sur la frontière avec le domaine du liquide seul, $x_L = 1$ et $x_G = 0$. On a du liquide en équilibre avec une quantité infinitésimale de vapeur, ce que l'on appelle du **liquide saturant seul**. Le volume massique du liquide saturant seul, noté v_L , se lit à l'abscisse du point A (voir figure 21.16).

De même, si M est en B , $x_L = 0$ et $x_G = 1$. On a de la vapeur en équilibre avec une quantité infinitésimale de liquide, ce que l'on appelle de la **vapeur saturante seule**. Le volume massique de la vapeur saturante seule, noté v_G , se lit à l'abscisse du point B (voir figure 21.16).

Le liquide contenu dans le système a pour volume massique v_L et le gaz a pour volume massique v_G . Ainsi, le volume total du système est : $V = m_L v_L + m_G v_G = m x_L v_L + m x_G v_G$. On a aussi : $V = m v$. Il vient donc : $v = x_L v_L + x_G v_G$ soit :

$$v = (1 - x_G)v_L + x_G v_G.$$

On en déduit que :

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{AM}{AB} \quad \text{et} \quad x_L = 1 - x_G = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} = \frac{MB}{AB}.$$

Ainsi, plus le point M est près de B (respectivement de A) plus il y a de gaz (respectivement de liquide) dans le système.

Exemple

On reprend l'exemple de la page 777 mais on ne fait plus l'hypothèse que la vapeur est un gaz parfait. On donne la valeur tabulée du volume massique de la vapeur saturante à la température $T = 423 \text{ K}$: $v_G = 0,393 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Le volume massique de l'eau liquide

à cette température est $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

On cherche la nature de l'état final quand on met dans une enceinte vide, maintenue à 423 K, de volume variable V une masse $m = 100 \text{ g}$ d'eau liquide. Dans un premier cas $V = V_1 = 50 \text{ L}$, dans un deuxième cas $V = V_2 = 1 \text{ L}$.

Pour répondre à la question on calcule le volume massique du système :

- dans le premier cas : $v_1 = \frac{V_1}{m} = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{0,100} = 0,50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- dans le deuxième cas : $v_2 = \frac{V_2}{m} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{0,100} = 0,010 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

On a : $v_L < v_2 < v_G < v_1$. Donc dans le premier cas le système à l'équilibre ne comporte que de la vapeur et dans le deuxième cas il comporte les deux phases. On obtient le titre massique de la phase vapeur en appliquant la formule trouvée ci-dessus :

$$x_G = \frac{v_2 - v_L}{v_G - v_L} = \frac{0,010 - 0,001}{0,393 - 0,001} = 0,23.$$

Remarque : en supposant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, on calcule, à 423 K le volume massique :

$$v_{G,\text{gaz parfait}} = \frac{RT}{M_{\text{eau}} P_{\text{sat}}} = \frac{8,314 \times 423}{0,018 \times 4,76 \cdot 10^5} = 0,410 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1},$$

valeur différant de 4% de la valeur tabulée.

8.6 Point critique

Sur la figure 21.16 les courbes d'ébullition et de rosée se rejoignent au **point critique C** qui est le sommet de la courbe de saturation. L'abscisse de ce point dans le diagramme de Clapeyron est le **volume massique critique** v_C . À la température T_C , les volumes massiques v_L et v_G se rejoignent, il n'y a plus de différence entre les propriétés du liquide et de la vapeur.

Expérience

L'expérience des *tubes de Natterer* met en évidence le comportement du fluide au voisinage du point critique. Il faut choisir un fluide dont la température critique n'est pas trop élevée, comme le fréon. On dispose de trois tubes numérotés de (1) à (3), de même volume constant mais contenant des masses différentes d'un même corps : $m_1 > m_2 > m_3$ soit $v_1 < v_2 < v_3$. La masse m_2 est choisie de manière à ce que le volume massique v_2 soit égal au volume massique critique v_C .

Initialement ces tubes sont à la température T_0 comprise entre T_{Tr} et T_C (voir figure 21.17). Les points représentatifs apparaissent sur le diagramme de la figure 21.18. D'après la position des points de départ, il y a plus de liquide que de gaz dans le tube (1), à peu près autant de liquide et de gaz dans le tube (2) et plus de gaz dans le tube (3).

On chauffe doucement les trois tubes qui évoluent à volume massique constant,

puisque la masse et le volume de chaque tube sont constants. Les évolutions sont représentées par des droites verticales.

- Tube (1) : le point représentatif se rapproche de la courbe d'ébullition. La quantité de gaz diminue donc le ménisque de séparation liquide/gaz monte jusqu'à disparition complète du gaz.
- Tube (2) critique : le point représentatif reste à peu près à même distance des deux courbes de saturation donc le ménisque ne bouge pas. Lorsque la température atteint T_C , le système passe dans l'état de fluide supercritique, il n'y plus de différence entre liquide et gaz et le ménisque disparaît brusquement.
- Tube (3) : le point représentatif se rapproche de la courbe de rosée. La quantité de liquide diminue, donc le ménisque descend jusqu'à disparition complète du liquide.

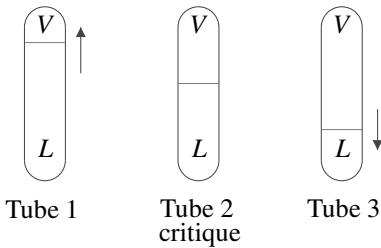


Figure 21.17 – Tubes de Natterer.

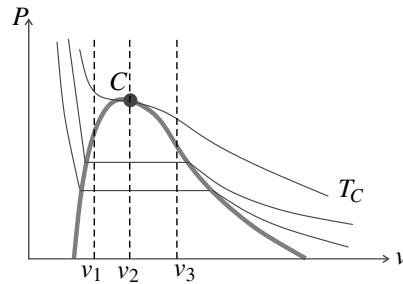


Figure 21.18 – Évolution des tubes de Natterer.

En fait, l'expérience est plus spectaculaire lorsqu'ayant réalisé ce qui précède, on laisse les tubes se refroidir à l'air libre, c'est-à-dire lentement. En ce qui concerne les tubes (1) et (3), il y a peu de changement si ce n'est l'évolution inverse des ménisques. En revanche dans le tube (2) on assiste au phénomène d'*opalescence critique* lorsque le point représentatif passe le point critique. Alors que pour une température supérieure à T_C le corps est translucide et qu'il n'y a pas de ménisque, au passage du point critique le corps devient « opaque » puis, juste après, lorsqu'il redevient translucide, le ménisque réapparaît exactement où il était auparavant.



Il faut prendre garde avant de dire qu'un liquide a une masse volumique très supérieure à celle de sa vapeur. Cela n'est vrai que si la température est très inférieure à la température critique.

8.7 Le stockage des fluides

Le point critique joue un rôle important dans le choix des conditions de stockage des fluides. Quand le fluide a sa température critique T_C inférieure à la température ambiante, la « bouteille de gaz » contient un fluide supercritique, sous pression élevée, pour réduire l'encombrement. C'est le cas avec N_2 (de température critique $\theta_{C,N_2} = -147^\circ\text{C}$), ou H_2 (de température critique $\theta_{C,H_2} = -240^\circ\text{C}$).

D'autres fluides tels NH_3 (de température critique $\theta_{C,\text{NH}_3} = 132^\circ\text{C}$) ou Cl_2 (de température critique $\theta_{C,\text{Cl}_2} = 144^\circ\text{C}$) ont leur température critique supérieure à la température de stockage. On a intérêt à stocker ces fluides sous pression élevée et sous forme de liquide en équilibre avec sa vapeur pour minimiser l'encombrement. Cependant, en cas d'échauffement accidentel de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant, donc le long d'une verticale sur le diagramme de Clapeyron (voir figure 21.19), d'une isotherme T à une isotherme $T' > T$.

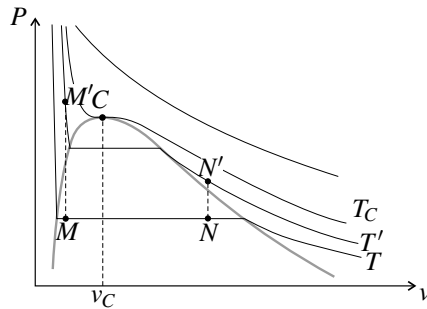


Figure 21.19 – Stockage d'un fluide.

Si le point du diagramme correspondant aux conditions de stockage se trouve à gauche du point critique (point M), cet échauffement peut amener le système dans le domaine du liquide où les isothermes sont très pentues, provoquant une augmentation considérable de la pression. Si le point de stockage se trouve à droite du point critique (point N), l'échauffement conduit le système dans la zone du gaz provoquant une augmentation de pression bien plus faible.

Il est très important que le volume massique du fluide stocké soit supérieur au volume massique critique v_C .

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- ordre de grandeur du nombre d'Avogadro
- définition des échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique
- équation d'état des gaz parfaits
- équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable
- ordres de grandeur des volumes massiques et molaires
- première loi de Joule pour le gaz parfait
- $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable
- vitesse quadratique moyenne (PTSI)
- diagramme d'Amagat
- diagramme de Clapeyron
- diagramme de phases (P, T)
- condition d'équilibre de diffusion entre deux phases
- condition d'équilibre d'un liquide avec un mélange gazeux
- problématique du stockage des fluides

SAVOIR-FAIRE

- reconnaître un système fermé
- déterminer le caractère extensif ou intensif d'une grandeur
- appliquer la condition d'équilibre mécanique
- appliquer la condition d'équilibre thermique
- comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait dans le diagramme d'Amagat ou de Clapeyron
- analyser un diagramme de phases (P, T)
- analyser le diagramme (P, v) pour l'équilibre liquide-gaz
- calculer le titre massique en vapeur

MOTS-CLÉS

- | | | |
|---|---|-------------------------------------|
| • phase condensée | • température | • changement d'état |
| • phase fluide | • gaz parfait | • point triple |
| • macroscopique, mésosco-
pique, microscopique | • énergie interne | • point critique |
| • agitation thermique | • capacité thermique à vo-
lume constant | • pression de vapeur satu-
rante |
| • vitesse quadratique
moyenne | • diagramme d'Amagat | • stockage des fluides |
| • pression | • diagramme de Clapeyron | |
| | • incompressible | |