

Fondements de la thermodynamique

Pour vous aider à apprendre, j'indique dans les cercles violets en marge ce qu'il faut retenir : R le résultat ; D la démonstration ; Q seulement les aspects qualitatifs ; M seulement la méthode utilisée. Il est sous-entendu que toutes les définitions doivent être connues, et que si un résultat doit être connu alors ses aspects qualitatifs doivent l'être.

Plan du cours

I	Différents points de vue sur la matière	3
I.1	Flash back	3
I.2	Échelles de description de la matière	3
I.3	Le point de vue de la thermodynamique	5
I.4	Exemple de lien entre micro et macro : température cinétique d'un gaz	6
II	Description thermodynamique d'un système	8
II.1	Définition du système	8
II.2	Grandeurs, variables, fonctions et équations d'état	9
II.3	Modèle pour une phase gazeuse : le gaz parfait	11
II.4	Modèle incompressible et indilatable pour une phase condensée	12
III	Équilibre thermodynamique	15
III.1	Équilibre d'un système	15
III.2	Équilibre entre deux systèmes	16
III.3	Conditions d'équilibre	16
IV	Corps pur diphasé en équilibre	18
IV.1	Phases et transitions de phase	18
IV.2	Diagramme (P,T) : pression et température de coexistence.	20
IV.3	Diagramme de Clapeyron (P,v) : composition des phases.	23
IV.4	Variables d'état d'un système diphasé.	27
IV.5	Stockage des fluides	27

Ce que vous devez savoir et savoir faire

- ▷ Savoir définir les échelles micro, méso, et macroscopique.
- ▷ Connaître l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro.
- ▷ Savoir définir la vitesse quadratique moyenne et la température cinétique.
- ▷ Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne.
- ▷ Connaître le lien entre énergie cinétique moyenne et température pour un gaz parfait monoatomique.
- ▷ Savoir délimiter un système thermodynamique en termes de surface de contrôle.
- ▷ Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
- ▷ Distinguer grandeur intensive et extensive.
- ▷ Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de température et de pression.
- ▷ Connaître et utiliser l'équation d'état d'un gaz parfait et d'une phase condensée indilatable et incompressible.
- ▷ Exploiter une équation d'état fournie.
- ▷ Reconnaître si un système est à l'équilibre thermodynamique ou non.
- ▷ Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique.
- ▷ Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
- ▷ Analyser un diagramme de phase expérimental.
- ▷ Positionner les phases dans un diagramme (P, T) et dans un diagramme (P, v) restreint aux phases liquide et gaz.
- ▷ Déterminer la composition d'un mélange diphasé à partir d'un diagramme (P, v) ou de tables thermodynamiques.
- ▷ Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- ▷ Savoir expliquer la problématique du stockage des fluides.

Questions de cours pour les colles

- ▷ Définir les trois échelles de description de la matière.
- ▷ Définir la vitesse quadratique moyenne d'un gaz (relation mathématique et signification physique) et expliciter son lien à la température cinétique.
- ▷ Énoncer l'équation d'état d'un gaz parfait et/ou d'une phase condensée indilatable et incompressible.
- ▷ Tracer l'allure générale d'un diagramme (P, T) et y placer les phases. Nommer les lignes et les points particuliers.
- ▷ Tracer l'allure générale d'un diagramme de Clapeyron (P, v) restreint aux phases liquide et gaz et y placer les phases. Nommer les lignes et le point particuliers. Tracer l'allure de quelques isothermes.
- ▷ Énoncer le théorème des moments et expliquer son interprétation graphique dans le diagramme de Clapeyron.

Comme son nom l'indique, la thermo/dynamique est le domaine de la physique qui s'intéresse au lien entre les aspects thermiques (le « chaud » et le « froid ») et le mouvement. C'est son émergence entre la fin du XVIII^e et le début du XIX^e siècle qui a permis la révolution industrielle, dont la « machine à vapeur » est emblématique. Aujourd'hui encore, le fonctionnement de multiples systèmes exploite les lois de la thermodynamique. Citons par exemple votre frigo ou le moteur de votre voiture à essence. La production d'électricité dans une centrale thermique, qu'elle soit nucléaire, géothermique ou à charbon, commence également par une conversion d'énergie thermique en énergie mécanique, avant que cette énergie mécanique ne soit convertie en énergie électrique grâce aux phénomènes d'induction. Ces machines thermodynamiques feront l'objet du chapitre T4 qui conclura le cours de PTSI, mais de nombreuses notions sont à mettre en place dans les chapitres précédents pour pouvoir modéliser leur fonctionnement.

D'un point de vue plus pragmatique, l'étude approfondie de la thermodynamique industrielle est une spécificité de la filière PT : c'est le thème le plus long du programme de physique, et l'épreuve de physique B de la banque PT se compose à 50 % d'un problème de thermodynamique.

I - Différents points de vue sur la matière

I.1 - Flash back

Dès l'école primaire, vous saviez que la matière pouvait exister sous trois **états physiques** :

- ▷ l'**état solide** est un état **condensé** dans lequel la matière possède une forme propre ;
- ▷ l'**état liquide** est également un état **condensé**, mais très déformable : la matière n'a plus de forme propre et s'adapte à celle de son contenant ;
- ▷ l'**état gazeux** est un état **dilué**, dans lequel la matière occupe tout l'espace qui lui est accessible.

Dans les états liquide et gazeux, la matière peut s'écouler : on parle alors d'états **fluides**. En ordre de grandeur, la masse volumique d'un gaz est 1000 fois plus faible que celle d'une phase condensée.

Quelques années plus tard, au collège, vous avez appris que la matière était faite d'atomes et de molécules. Les différents états de la matière sont associés à l'organisation de ces atomes et molécules qui la constituent :

- ▷ solide : molécules proches les unes des autres et ordonnées ;
- ▷ liquide : molécules proches les unes des autres mais désordonnées ;
- ▷ gaz : molécules éloignées et désordonnées.

Dans la suite de votre scolarité, au lycée, vous avez découvert la notion d'**agitation thermique** : même lorsque la matière nous semble immobile, les molécules qui la constituent sont en mouvement permanent. Les chocs entre molécules dans les liquides et les gaz leur donnent une trajectoire chaotique : c'est le **mouvement brownien**. Par ailleurs, vous avez également commencé à expliquer la cohésion de la matière en termes d'interactions entre molécules. Nous avons développé ce point de vue cette année dans le thème « architecture de la matière ».

Deux points de vue complémentaires sur la matière émergent donc :

- ▷ un point de vue **continu** où la matière est décrite par son comportement global ;
- ▷ un point de vue **discontinu**, également appelé **discret**, où la matière est vue comme la somme de ses constituants élémentaires.

I.2 - Échelles de description de la matière

• Point de vue discret ou continu ?

L'échelle de longueur adéquate pour déterminer si l'un ou l'autre des points de vue est plus adapté à la modélisation d'une situation donnée est la **distance a entre molécules**.

Ordres de grandeur : à pression et température « normales »,

▷ dans un liquide ou un solide :

▷ dans un gaz :

Espace 1

Espace 2

R

Libre parcours moyen :

Le libre parcours moyen dépend à la fois de la distance moyenne entre molécules et de leur taille, mais est toujours du même ordre de grandeur que la distance entre molécules.

Ordre de grandeur : Dans l'air à température et pression ambiante la distance entre molécules est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ et le libre parcours moyen de l'ordre de $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

- **Les échelles de description**

Plusieurs échelles de description de la matière sont alors définies par comparaison à la distance entre molécules a ou au libre parcours moyen ℓ^* .

L'**échelle macroscopique** est l'échelle humaine, bien plus grande que a . À cette échelle, la matière est continue.

L'**échelle microscopique** est celle des constituants élémentaires du système. À cette échelle, les longueurs sont de l'ordre de a et la matière est discontinue.

Cependant, les différences d'ordres de grandeur sont telles qu'il est souvent intéressant d'introduire une troisième échelle de description, intermédiaire entre les précédentes.

On appelle **échelle mésoscopique** une échelle beaucoup plus petite que l'échelle macroscopique, mais suffisamment grande par rapport à l'échelle microscopique pour que la matière y apparaisse continue.

Exercice C1 : Échelles de description d'une salle de classe

Considérons notre salle de cours. Définir, pour cette salle, un volume macroscopique, un volume microscopique et un volume mésoscopique.

Espace 4

Le chauffage d'une classe en hiver constitue un exemple de situation où une modélisation à l'échelle mésoscopique est intéressante. La température n'est pas uniforme dans toute la classe : vous savez très bien qu'il fait plus chaud près du radiateur ! Une modélisation macroscopique ne permet donc pas de décrire comment se répartit la température dans la salle. Cependant, il n'est pas non plus nécessaire de recourir à une modélisation microscopique et de décrire le mouvement de chaque molécule de l'air lorsqu'elle s'approche ou s'éloigne du radiateur. Une modélisation où la température est supposée uniforme dans chaque volume mésoscopique est la plus adaptée, et conduit à des résultats en excellent accord avec l'expérience.

I.3 - Le point de vue de la thermodynamique

La thermodynamique s'intéresse fondamentalement à des systèmes macroscopiques. Cela ne signifie pas pour autant qu'il n'est jamais nécessaire de recourir à des modélisations mésoscopiques pour donner une description satisfaisante de ces systèmes.

↪ un système thermodynamique contient un très grand nombre de particules.

Ordre de grandeur :

▷ Nombre de molécules dans un litre d'eau :

Espace 5

▷ Nombre de molécules dans un litre d'air :

Espace 6

De façon générique, on retiendra :

R

Espace 7

Corolaire :

Espace 8

Ordres de grandeur :

Les simulations les plus performantes de dynamique moléculaire traitent 10^{12} molécules. Il faudrait donc dix millions de millions d'ordinateurs superpuissants pour décrire un litre d'eau.

Stocker la position et la vitesse d'une molécule en simple précision (32 bit) demande $6 \times 32 / 8 = 24$ octets. Sur un disque de 1 To, on peut donc stocker la position de $4 \cdot 10^{10}$ particules, soit $7 \cdot 10^{-14}$ mol. Cela correspond à un volume de $2 \cdot 10^{-12}$ L de gaz parfait à température et pression ambiante.

Mais cela a-t-il vraiment un intérêt pour décrire le comportement macroscopique de la matière ? Pas nécessairement, voire même plutôt non. En général, seuls les effets moyens sont perceptibles à notre échelle.

Espace 9

Notons que ce moyennage est triple :

- ▷ moyennage *spatial* : c'est la discussion sur les échelles de longueur ;
- ▷ moyennage *temporel* : les échelles de temps macroscopiques sont beaucoup plus longues que les échelles de temps microscopiques, ainsi la fonte d'un glaçon prend beaucoup plus de temps que la durée qui sépare deux collisions successives de molécules d'air sur ce glaçon ;
- ▷ moyennage *statistique* : s'il n'y a pas de déplacement macroscopique de matière dû à l'agitation thermique, c'est parce qu'il y a autant de molécules se déplaçant à la vitesse \vec{v} qu'à la vitesse $-\vec{v}$.

Néanmoins, les propriétés thermodynamiques d'un système peuvent être reliées directement aux propriétés microscopiques de ses constituants. Le paragraphe suivant propose un exemple de ce type.

1.4 - Exemple de lien entre micro et macro : température cinétique d'un gaz

Ce paragraphe présente le lien entre l'agitation thermique et la température d'un gaz. On se place pour cela à l'échelle microscopique en considérant un volume de gaz contenant $N \gg 1$ molécules.

Espace 10

Rappel : la température absolue s'exprime en kelvin, pas en degrés Celsius ...

a) Moyennage

De façon générale, on s'intéresse à une grandeur G attribuable en propre à chaque particule, par exemple la vitesse, l'énergie cinétique, la position, etc. ... mais pas la température ou la pression (rq : on verra au paragraphe suivant qu'il s'agit uniquement des grandeurs extensives).

↪ valeur moyenne au sein du gaz :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N G_n,$$

où G_n est la valeur de G pour la molécule n .

Remarque : Les ordres de grandeur des paragraphes précédents montrent qu'il est impossible de déterminer individuellement G_n pour chaque molécule du gaz. Des modèles microscopiques permettent cependant de déterminer des lois de probabilité $p(G)$ pour une molécule. La moyenne $\langle G \rangle$ se calcule alors comme l'espérance de la variable aléatoire G . Pour faciliter la discussion, l'écriture sous forme de somme est conservée dans la suite.

b) Vitesse quadratique moyenne

Question : à quelle vitesse se déplacent les molécules du gaz ?

▷ première idée : calculer la vitesse moyenne de leurs centres d'inertie

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \vec{v}_n,$$

▷ problème :



Espace 11

▷ conclusion :

Espace 12

On appelle **vitesse quadratique moyenne** du gaz la quantité

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N v_n^2}.$$

Remarque : $u \neq \langle \|\vec{v}\| \rangle$ car la racine carrée n'est pas linéaire, mais l'ordre de grandeur est le même.

c) Définition microscopique de la température : température cinétique

R

où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée **constante de Boltzmann**.

Espace 13

Remarque : le préfacteur $3/2$ a de bonnes raisons d'être présent ... mais elles ne sont pas explicables à notre niveau.

Il faut bien comprendre que cette relation n'est pas une propriété, mais bien la *définition* microscopique de la température.

Remarque : Pour insister sur cet aspect, certains cours de physique définissent séparément la température absolue et la température cinétique, et présentent ensuite leur égalité comme un principe, qui a le même statut épistémologique que la loi de la quantité de mouvement ou la conservation de l'énergie.

Cette définition permet de comprendre certaines propriétés de la température :

Espace 14

Ordres de grandeur : à 20°C .

▷ Dihydrogène ($m_{\text{H}_2} = 3 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) : $u_{\text{H}_2} \sim 2 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

▷ Dioxygène ($m_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) : $u \sim 5 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces vitesses sont élevées! Elles sont de l'ordre de la vitesse du son dans le gaz. Remarquons également qu'au sein d'un mélange gazeux toutes les espèces chimiques n'ont pas la même vitesse quadratique moyenne.

d) Lien à l'énergie cinétique des molécules

Rappel : L'énergie cinétique d'un système est la somme des énergies cinétiques de chaque point matériel constituant ledit système.

Question : Peut-on interpréter $\frac{1}{2}mu^2$ comme étant l'énergie cinétique moyenne des molécules au sein du gaz? Presque!

Contre-exemple : molécule diatomique (par exemple N_2 ou O_2), modélisée par deux points matériels liés entre eux, voir figure 1.

↪ des mouvements de rotation ou d'élongation internes à la molécule contribuent à son énergie cinétique, mais ne comptent pas dans la définition de la vitesse quadratique moyenne qui ne prend en compte que le centre d'inertie.

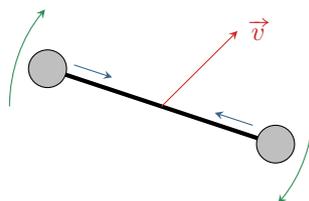


Figure 1 – Molécule diatomique.

Conclusion : Pour qu'il y ait équivalence entre $\frac{1}{2}mu^2$ et l'énergie cinétique moyenne, il faut que la molécule de gaz ne permette pas ces mouvements : il doit s'agir d'une « molécule à un seul atome ».

Dans un gaz monoatomique, l'énergie cinétique moyenne d'une particule vaut

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T.$$

II - Description thermodynamique d'un système

II.1 - Définition du système

Exactement comme en mécanique, le système est la partie « intéressante » du dispositif à laquelle les principes de la thermodynamique seront appliqués. Choisir un système revient à faire un choix du type dedans/dehors. Ce qui n'est pas inclus dans le système est appelé l'**extérieur**. La réunion du système et de l'extérieur forme l'**univers**. La surface qui sépare le système de l'extérieur est appelé **surface de contrôle**. Cette surface peut être une surface matérielle ou une surface fictive.

Il est souvent utile de caractériser le système par les échanges réalisés avec l'extérieur, qui se font au travers de la surface de contrôle.

- ▷ le système est dit **isolé** lorsque aucun échange n'est possible, ni matière, ni énergie ;
- ▷ le système est dit **ouvert** lorsqu'il peut échanger aussi bien de la matière que de l'énergie avec l'extérieur ;
- ▷ le système est dit **fermé** lorsqu'il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière.

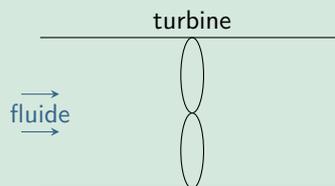
Exercice C2 : Exemples de systèmes thermodynamiques

Pour les trois dispositifs ci-dessous, identifier le système thermodynamique le plus naturel, la surface de contrôle qui le délimite, et le caractériser en termes d'échanges d'énergie.

1 - Bouteille de plongée ;

2 - Thermos de café ;

3 - Conduite, c'est-à-dire une large canalisation, dans laquelle s'écoule un fluide permettant de mettre en rotation une turbine.



1 Bouteille de plongée :

2 Thermos de café :

3 Turbine dans une conduite :

Supposer un système isolé est presque toujours une modélisation idéalisée. Les principes de la thermodynamique énoncés dans les chapitres suivants s'appliquent uniquement à des systèmes fermés. En fonction des échanges possibles, on peut affiner cette classification : nous en reparlerons au chapitre T2.

Remarque : Un système thermodynamique compte par définition un grand nombre de particules : il est donc a priori défini à l'échelle macroscopique. Cependant, il est parfois utile de découper par la pensée ce système macroscopique en un ensemble de systèmes mésoscopiques : ce type de découpage servira assez peu en PTSI mais sera largement exploité en PT.

II.2 - Grandeurs, variables, fonctions et équations d'état

On appelle **grandeur d'état thermodynamique** une grandeur physique qui caractérise l'état actuel du système.

Cette définition est assez vague et générale, et n'est donc pas d'une grande utilité pratique. Remarquons cependant que toutes les grandeurs physiques ne sont pas forcément des grandeurs d'état du système : si l'on reprend l'exemple du fluide et de la turbine, la vitesse angulaire de la turbine n'est pas une grandeur d'état du fluide au sens où elle n'apporte pas d'information sur son état thermodynamique.

a) Grandeurs extensives et intensives

Une grandeur d'état est dite **extensive** si elle est proportionnelle à la masse (ou de façon équivalente à la quantité de matière) du système. Si elle n'en dépend pas, elle est dite **intensive**.

Ainsi, si le système est coupé en deux parties égales, une grandeur extensive est divisée par deux alors qu'une grandeur intensive n'est pas modifiée.

Exemples :

Grandeurs extensives :

Grandeurs intensives :

Remarque : Certaines grandeurs ne sont ni extensives ni intensives, comme par exemple V^2 ou \sqrt{m} , mais elles se rencontrent de façon beaucoup plus occasionnelle.

Outre la définition, la différence la plus importante et la plus utile en pratique entre une grandeur extensive ou intensive est la suivante :

Une grandeur extensive caractérise l'ensemble du système alors qu'une grandeur intensive peut être définie localement, c'est-à-dire en tout point du système.

Cette propriété est assez intuitive : définir la température en un point ne vous surprend pas, alors que vous pouvez vite vous rendre compte qu'invoquer le volume en un point n'a aucun sens. C'est sans doute moins intuitif concernant la masse volumique ou l'indice optique, mais le raisonnement est le même.

Remarque : La notion de masse d'un point matériel rencontrée en mécanique ne doit pas vous induire en erreur. La masse est bien une grandeur extensive, et la définir en un point n'a fondamentalement aucun sens : un point matériel n'est qu'un modèle bien utile où l'on néglige la taille d'un système.

Il est possible de construire des grandeurs intensives à partir de combinaisons de grandeurs extensives.

R

À toute grandeur d'état extensive X on associe :

- ▷ la **grandeur molaire** notée X_m et définie par

Espace 20

- ▷ la **grandeur massique** notée x et définie par

Espace 21

Les notations X_m et x sont universelles (ou en tout cas explicitement posées par le programme) : vous devez les mémoriser et ne pas confondre l'une avec l'autre.

- **Exemple important : le volume**

C'est un cas très utile, qui se « complique » par l'utilisation fréquente de la masse volumique. Considérons un système de volume V .

M

- ▷ Volume massique :

Espace 22

- ▷ Volume molaire :

Espace 23

- ▷ Lien entre v , ρ et V_m :

Espace 24

Attention à la cohérence des unités dans les applications numériques ...

Ordres de grandeur : Numériquement, on a pour l'eau liquide à température et pression ambiante ($M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$),

$$\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} .$$

De même, pour l'air à température et pression ambiante ($M = 0,8 M_{N_2} + 0,2 M_{O_2} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ compte tenu des proportions),

$$\rho = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = 0,77 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Ces ordres de grandeur sont « à retenir » : uniquement la puissance dix ! On vous en voudra de donner des valeurs aberrantes.

b) Distinction entre variable et fonction d'état

Partant de ces considérations, on peut créer une infinité de grandeurs d'état ... ce qui semble bien compliqué pour décrire un système! Toute la puissance de la thermodynamique réside dans le fait que toutes ces grandeurs d'état ne sont pas nécessaires, ce que traduit le principe (postulat) suivant.

Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes, qu'on appelle alors **variables d'état**, suffit à caractériser complètement le système.
Les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées **fonctions d'état**.

Un aspect qui passe relativement inaperçu dans le principe ci-dessus mais qui sera pourtant essentiel dans la suite concerne la définition d'une fonction d'état.

R

Une fonction d'état ne dépend que de l'état actuel du système (via les variables d'état), ce qui sous-entend qu'elle ne dépend pas du tout de la façon dont le système a été amené dans cet état.

Par ailleurs, ce postulat ne dit pas quelles sont les variables d'état à choisir, ni même leur nombre,

Pour un système donné, le *nombre* de variables d'état est *fixé* « par la physique », mais leur *choix* parmi les grandeurs d'état est arbitraire tant qu'elles sont indépendantes.

Remarque : La notion de variables d'état indépendantes sera formalisée dans le cours de thermodynamique chimique de PT par la notion de variance du système.

Exemple de variables d'état non-indépendantes :

Espace 25

Dans le cours de thermodynamique de PTSI, on se restreindra à des **systèmes thermoélastiques**, pour lesquels il y a *au maximum* quatre variables d'état, que sont la pression P , le volume V , la température T et la quantité de matière n (ou de façon équivalente la masse m). Ces grandeurs sont qualifiées de **grandeurs d'état thermoélastiques**.

Remarque : Cela exclut donc les systèmes électriquement chargés, pour qui la charge électrique q est une variable d'état, de même que les systèmes magnétiques, pour qui le moment magnétique \vec{m} est une variable d'état. Cependant, cette restriction aux systèmes thermoélastiques n'est pas contraignante du tout en vue d'étudier les machines thermodynamiques.

On appelle **équation d'état** (thermoélastique) une relation entre les grandeurs d'état thermoélastiques. Formellement, une équation d'état signifie qu'il existe une fonction f telle que $f(P, V, T, n) = 0$.

Lorsqu'il existe une équation d'état, alors l'une des grandeurs thermoélastiques devient une fonction d'état, puisqu'elle peut se déduire des trois autres via l'équation d'état.

II.3 - Modèle pour une phase gazeuse : le gaz parfait

Sur le plan microscopique, on appelle **gaz parfait** un modèle théorique de gaz dans lequel les molécules n'interagissent pas les unes avec les autres autrement que par des chocs. Cela signifie donc que toutes les interactions à distance de van der Waals sont négligées. Sur le plan macroscopique, un gaz parfait est un système thermoélastique décrit par une équation d'état.

a) Équation d'état

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

et $R = \mathcal{N}_A k_B = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée **constante des gaz parfaits**.

🔥 🔥 🔥 **Attention !** Il faut être particulièrement vigilant aux unités lors des applications numériques : le volume ne s'exprime pas en litres, ni la pression en bar !

Remarque : Cette équation d'état peut s'écrire $PV - nRT = 0$, ce qui est bien conforme à l'écriture formelle $f(P, V, T, n) = 0$ d'une équation d'état.

La formulation de l'équation d'état donnée ci-dessus est qualifiée formulation extensive, car les deux membres de l'équation sont extensifs (le produit d'une grandeur intensive P ou T par une grandeur extensive V ou n et éventuellement une constante R est extensif). L'équation d'état peut aussi se réécrire sous forme intensive, par exemple

$$P \frac{V}{n} = RT \quad \text{d'où} \quad PV_m = RT,$$

ou encore en introduisant la masse m du système

$$P \frac{V}{m} = \frac{n}{m} RT \quad \text{d'où} \quad Pv = \frac{RT}{M}.$$

Il n'y a pas de différence fondamentale entre ces équations : ce ne sont que des traductions de la même équation d'état pour un même modèle.

b) Pertinence expérimentale

La pertinence du modèle du gaz parfait se fonde sur des observations expérimentales : les premières observations du XVIII^e siècle ont conduit Avogadro à formuler l'équation d'état ci-dessus en 1811, qui a ensuite été testée pendant tout le XIX^e siècle. Aujourd'hui, l'écart au modèle du gaz parfait s'analyse dans le diagramme d'Amagat, introduit par Amagat au début du XX^e siècle.

On appelle **isotherme d'Amagat** d'un fluide thermoélastique une courbe représentant PV_m en fonction de P pour une température donnée.

D'après l'équation d'état, les courbes d'Amagat d'un gaz parfait sont des droites horizontales d'ordonnée dépendant de la température.

Posez dans votre tête $y = PV_m$ et $x = P$, l'équation d'état devient $y = RT$ donc y ne dépend pas de x mais sa valeur dépend de T .

Deux diagrammes d'Amagat expérimentaux sont présentés figures 2 et 3 :

- ▷ il existe un écart entre la courbe réelle et la courbe du gaz parfait, et cet écart dépend de la température ;
- ▷ l'allure précise diffère d'un gaz à l'autre, mais toutes les courbes d'Amagat de différents gaz à même température se regroupent à basse pression ;
- ▷ ordre de grandeur de l'écart : par exemple pour CO_2 ,

Espace 26

Espace 27

↪ sauf mention contraire, les gaz sont implicitement toujours modélisés par des gaz parfaits.

II.4 - Modèle incompressible et indilatable pour une phase condensée

La notion de phase sera redéfinie paragraphe IV.1 : en attendant, vous pouvez considérer qu'une phase est synonyme d'état physique.

La **compressibilité** d'un système décrit sa capacité à se déformer sous l'effet des changements de *pression* à *température fixée*.

La **dilatabilité** d'un système décrit sa capacité à se déformer sous l'effet des changements de *température* à *pression fixée*.

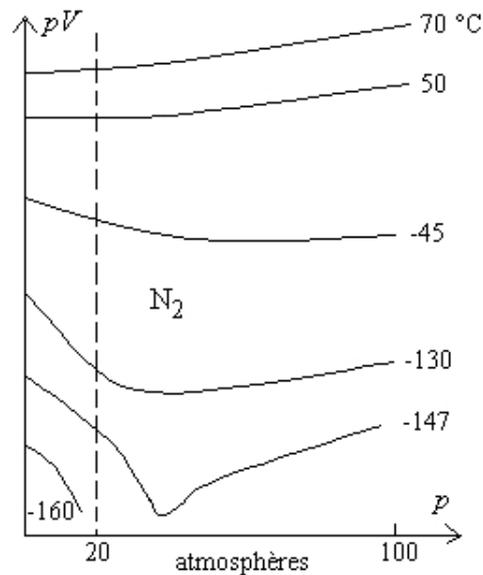


Figure 2 – Réseau d'isothermes d'Amagat du diazote. Sur cette figure, *un seul* gaz est considéré mais *plusieurs* isothermes sont tracées. Une isotherme interrompue est le signe d'une liquéfaction du gaz.

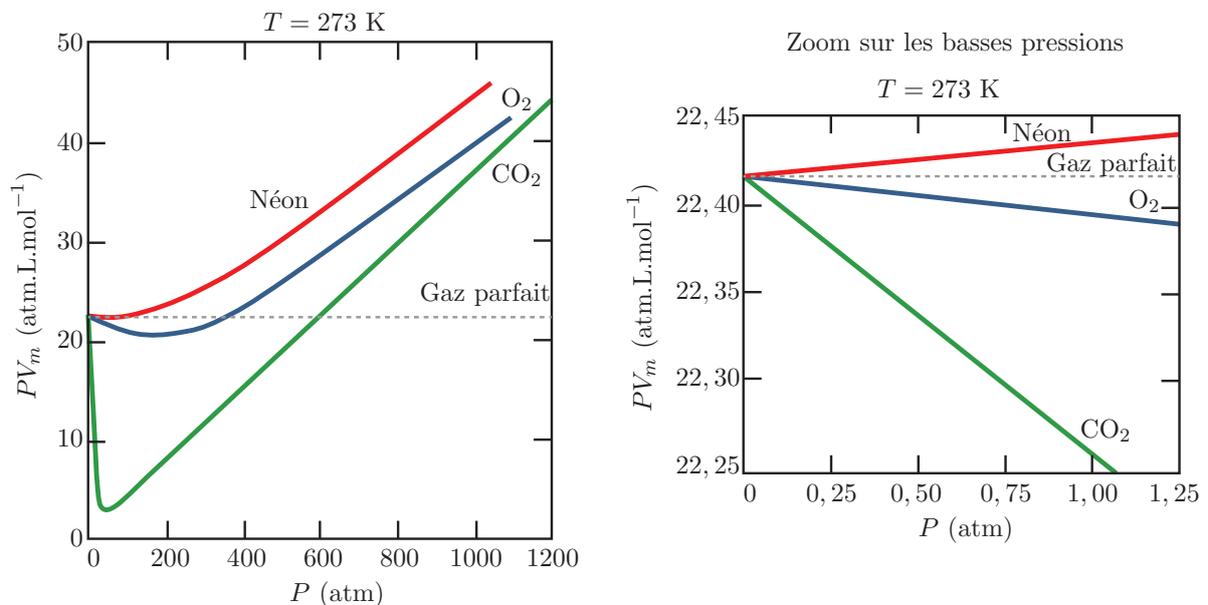


Figure 3 – Isotherme d'Amagat à 273 K de plusieurs gaz. Sur cette figure, *plusieurs* gaz sont considérés mais *une seule* isotherme est tracée pour chacun d'entre eux. La courbe obtenue par le modèle du gaz parfait est tracée en pointillés gris. Remarquer la différence d'échelle verticale entre les figures de droite et de gauche.

a) Équation d'état

Espace 28

b) Complément hors-programme : pertinence expérimentale

La compressibilité et la dilatabilité d'un système sont quantifiées par des coefficients dits thermoélastiques. Les définitions qui suivent sont données à titre de complément culturel et ne font pas partie du programme.

Raisonnons à température $T = \text{cte}$ et pour un système fermé où $n = \text{cte}$ également. Pour un système donné, si la pression passe de P à $P + dP$ avec dP infinitésimal et que le volume passe en conséquence de V à $V + dV$ avec dV infinitésimal également (et dont on devine physiquement qu'il est de signe opposé à dP), on peut utiliser un développement limité au premier ordre

$$\left. \frac{dV}{V} \right|_{T,n} = -\chi_T dP$$

qui traduit que la variation relative de volume est proportionnelle à la variation de pression. En divisant par dP et en passant à la limite $dP \rightarrow 0$ on peut identifier avec une dérivée :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,n}$$

La dérivée est ici écrite avec le symbole ∂ qui indique une dérivée partielle : comme la fonction d'état V dépend (via l'équation d'état) de trois variables d'état T, P et n , la notation indique une dérivée de V par rapport à P mais en conservant les variables T et n fixées. Le coefficient χ_T ainsi défini est appelé coefficient de compressibilité isotherme.

De même, en raisonnant sur le même système à volume V fixé pour une évolution de température de T à $T + dT$, on a par un développement limité au premier ordre

$$\left. \frac{dV}{V} \right|_{P,n} = \alpha_P dT$$

ce qui permet de définir α_P par une dérivée partielle,

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,n}.$$

Exemple : Pour l'eau liquide à température et pression ambiante,

$$V_{m,0} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_0} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a de plus $\alpha_P = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, ce qui indique que si T augmente de $dT = 10 \text{ K}$ alors le volume varie en proportion de $dV/V = 0,2\%$; et $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, c'est-à-dire que si P augmente de $dP = 1 \text{ bar}$ alors le volume diminue en proportion de $dV/V = 0,005\%$.

Espace 29

III - Équilibre thermodynamique

Donner une définition ferme de l'équilibre thermodynamique sans recours à une théorie plus élaborée (la physique statistique) est loin d'être aisé. Par conséquent, ce paragraphe donne davantage de caractérisations que de strictes définitions.

III.1 - Équilibre d'un système

Herbert Callen, l'un des fondateurs de la formulation moderne de la thermodynamique, définit l'équilibre de la façon suivante :

Un système est dit **dans un état d'équilibre thermodynamique** si son état n'évolue pas si il est brusquement isolé de l'environnement extérieur ou coupé en deux par une paroi quelle qu'elle soit.

Cette définition est claire sur le plan conceptuel, mais pas la plus utile en pratique ... À notre niveau, il vaut mieux retenir et utiliser une caractérisation en termes de variables d'état.

R

Un système est **dans un état d'équilibre thermodynamique** lorsque toutes ses variables d'état sont uniformes (dans l'espace) et constantes (dans le temps).

Remarque : Ce critère est le seul que j'aie trouvé à donner en début de cours de PTSI, mais il est en fait à nuancer : un fluide en équilibre hydrostatique (programme de PT) est à l'équilibre thermodynamique même si la pression n'y est pas uniforme. Le « vrai » critère est l'absence de flux thermique ou de matière dans le système, notions que vous aborderez en PT.

Citer un exemple de système thermodynamique réel rigoureusement à l'équilibre est loin d'être évident : l'équilibre est donc la plupart du temps une modélisation idéalisée, qui décrit correctement l'état d'un système sur des durées raisonnablement longues. En revanche, donner des exemples de systèmes hors-équilibre est beaucoup plus aisé.

Contre-exemples :

Espace 30

Remarque importante :

Espace 31

Cependant, si on plaçait des micro-sondes thermométriques dans le mur, elles n'auraient pas de difficulté à indiquer la température de l'endroit où elles sont placées. En d'autres termes, à l'échelle mésoscopique, la température est bien définie et uniforme. Cette remarque peut se généraliser : un système hors d'équilibre à l'échelle macroscopique mais dont chaque sous-système mésoscopique peut être considéré comme étant à l'équilibre est dit **en équilibre thermodynamique local**. Nous n'aurons presque jamais besoin de cette hypothèse dans le cours de PTSI, mais vous y reviendrez dans le cours de PT.

Dans le même ordre d'idée, on peut définir un équilibre instantané : toutes les variables d'état sont uniformes mais varient dans le temps. Une telle situation est une modélisation idéalisée, mais qui est souvent utile. Nous en reparlerons dans les chapitres suivants à propos des transformations quasi-statiques.

III.2 - Équilibre entre deux systèmes

Deux systèmes sont dits **en équilibre l'un avec l'autre** si ils sont individuellement à l'équilibre et si les échanges d'énergie entre les deux systèmes sont terminés.

Exemple :

Espace 32

Remarque : On peut aussi définir un équilibre local ou instantané entre deux systèmes. Par exemple, la face extérieure du mur est localement en équilibre avec l'air extérieur alors que la face intérieure est localement en équilibre avec l'air intérieur.

III.3 - Conditions d'équilibre

a) Équilibre physico-chimique

Espace 33

Rappel : Les transformations physiques désignent, entre autres, les changements d'état, mais aussi les dissolutions, et plus généralement toutes les transformations qui ont lieu sans modification de la répartition des atomes entre les molécules.

b) Équilibre thermique

Espace 34

Il n'y a pas de transfert thermique entre deux systèmes en équilibre thermique l'un avec l'autre.

↪ Conséquence :

(R)

Espace 35

L'utilisation d'un thermomètre repose sur l'hypothèse d'équilibre thermique entre la sonde et l'air environnant. Dans le principe, un thermomètre mesure la résistance d'un matériau dont l'évolution avec la température T_{mat} est connue. On déduit de cette mesure la valeur de T_{mat} , supposée égale à T_{air} . C'est d'ailleurs pour cela que mesurer la température au soleil n'a pas de sens : le thermomètre absorbe de l'énergie du rayonnement solaire, ce que l'air ne fait pas, si bien que l'air et le thermomètre ne sont plus en équilibre thermique.

c) Équilibre mécanique

• Définition

Espace 36

Pour qu'un système puisse être en équilibre mécanique, il faut donc que la résultante des actions mécaniques sur les parties mobiles du système et sur la surface de contrôle soit nulle.

Remarque : L'équilibre d'un système est défini à l'échelle macroscopique. Il y a toujours mouvement à l'échelle microscopique sous l'effet de l'agitation thermique.

• Caractérisation

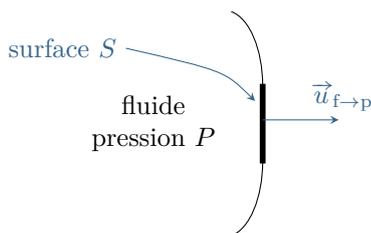
Déterminer si deux systèmes sont en équilibre mécanique est un peu plus subtil que pour l'équilibre thermique, et il n'y a pas de critère universel analogue à l'égalité des températures. Une caractérisation possible passe par l'étude de la paroi séparant les deux systèmes.

Deux systèmes sont en équilibre mécanique si et seulement si la paroi les séparant est immobile.

Ainsi, étudier l'équilibre mécanique entre deux systèmes passe par appliquer le théorème de la résultante cinétique à la paroi.

Rappel de seconde : interprétation mécanique de la pression.

R



Espace 37

↔ phénoménologie à retenir :

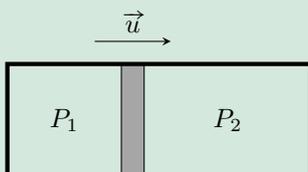
R

Espace 38

Remarque : Du point de vue microscopique, la force de pression est la résultante des forces exercées par les molécules du fluide sur la paroi lorsqu'elles la rencontrent au cours d'un choc.

Exercice C3 : Équilibre mécanique entre deux compartiments

M



Considérons une enceinte fermée rigide contenant du gaz séparée en deux compartiments. La paroi entre les deux compartiments peut coulisser dans la direction du vecteur unitaire \vec{u} . On suppose qu'elle est soumise aux deux forces de pression exercées par le gaz de chaque compartiment \vec{F}_{p1} et \vec{F}_{p2} , ainsi qu'à une force de frottement solide \vec{f}_{sol} .

Déterminer la condition d'équilibre mécanique.

Espace 39

Conclusion : pressions dans les deux compartiments à l'équilibre.

▷ cas général :

Espace 40

▷ cas particulier :

Espace 41

Morale : à retenir !

L'équilibre mécanique entre deux systèmes ne se traduit par l'égalité des pressions dans ces deux systèmes que si la paroi les séparant peut bouger totalement librement.

Remarque : La « paroi » en question peut être fictive, c'est en particulier le cas dans un système diphasé où la paroi correspond à l'interface entre les deux phases.

IV - Corps pur diphasé en équilibre

Dans les trois paragraphes précédents, le système était implicitement supposé uniforme. Au contraire, le système considéré dans ce paragraphe est

- ▷ un corps pur, c'est-à-dire fait d'une seule espèce chimique ;
- ▷ diphasé, c'est-à-dire présent sous deux phases, par exemple liquide et gaz ;
- ▷ en équilibre l'une avec l'autre, ce qui implique que
 - la pression P et la température T sont les mêmes dans les deux phases et n'évoluent plus ;
 - la quantité de matière de chaque phase n'évolue plus non plus.

La condition sur l'égalité de la pression vient du fait que la « paroi » entre les deux phases est simplement l'interface, qui peut bouger absolument librement.

IV.1 - Phases et transitions de phase

a) Description d'une phase aux différentes échelles

Rappelons que la notion de phase généralise et précise la notion d'état de la matière.

- **Au niveau macroscopique**

À l'échelle macroscopique, toutes les grandeurs d'état intensives varient continûment au sein d'une phase et certaines au moins subissent des discontinuités à l'interface entre deux phases.

Exemple : Mur en béton, le béton constitue une phase.

Exemple de la température :

Espace 42

Exemple de la masse volumique :

Espace 43

- **Au niveau mésoscopique**

Espace 44

Il est nécessaire de se placer au niveau mésoscopique pour prendre en compte le cas où les paramètres d'état ne sont pas uniformes dans la phase. S'ils sont uniformes, l'équation d'état est valable au niveau macroscopique également.

- **Au niveau microscopique**

À l'échelle microscopique, une phase est caractérisée par l'organisation des entités chimiques qui la constituent

Ainsi, un corps pur donné ne peut exister que dans une seule phase gazeuse et une seule phase liquide, puisque l'organisation microscopique est justement le désordre, mais dans plusieurs phases solides, appelées **variétés allotropiques**, qui possèdent différentes structures cristallines.

b) Changements d'état

- **Vocabulaire**

Lorsque les variables d'état du système évoluent, sa phase stable peut changer : on parle alors de **changement d'état** ou plus généralement de **transition de phase**.

solide

liquide

gaz

L'état gazeux est parfois appelé **état vapeur**.

Il existe deux modes différents de vaporisation : l'**ébullition**, où des bulles de vapeur apparaissent dans tout le volume du liquide, et l'**évaporation**, où les molécules de la phase liquide les plus proches de l'interface sont progressivement arrachées et passent dans la phase gazeuse.

Le vocabulaire courant utilise des noms légèrement différents du vocabulaire thermodynamique : la liquéfaction est appelée condensation liquide, en omettant parfois l'adjectif « liquide », ce qui nécessite de parler de condensation solide pour éviter toute ambiguïté.

- **Diagramme de phase**

On appelle **diagramme de phase** ou **diagramme d'état** une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un échantillon de corps pur en fonction de deux variables d'état, la plupart du temps intensives.

En particulier, dans un diagramme de phases, on utilise plutôt le volume molaire ou massique que le volume total de l'échantillon.

A priori, la phase stable d'un corps pur dépend des trois variables d'état T , P et V_m (volume molaire) ou v (volume massique).

↪ les diagrammes de phases à deux dimensions ne sont que des points de vue sur un diagramme à trois dimensions plus général, dont l'allure est représentée figure 4.

En d'autres termes, un diagramme à deux dimensions donné seul ne peut apporter que des informations *partielles* sur le comportement du corps pur.

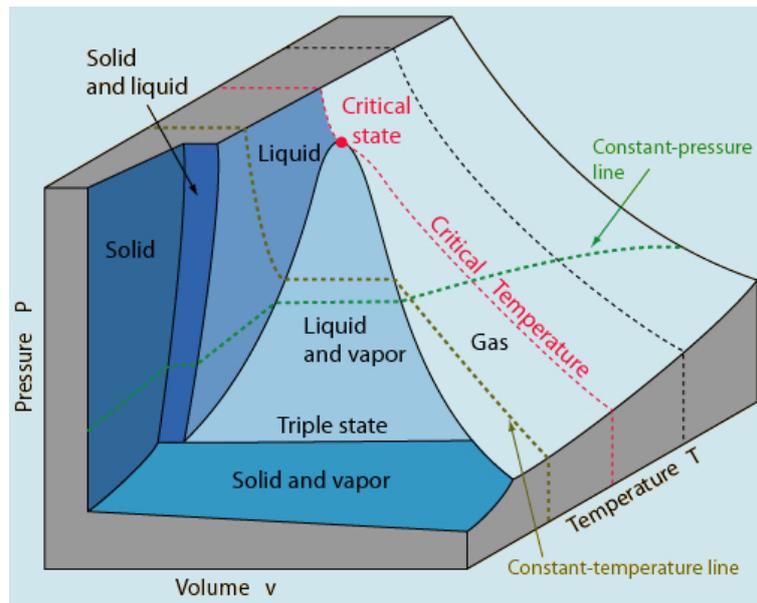


Figure 4 – Diagramme de phases à trois dimensions d'un corps pur. Ce diagramme est en réalité une surface dans un espace à trois dimensions : les équations d'état des différentes phases impliquent que les trois variables ne sont pas indépendantes les unes des autres. Figure extraite de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>. Pour une vision animée : http://agora.enim.fr/hk/3A_Thermo_C1_Corps_purs/C1_Corps_purs_web.publi/web/co/C1_Corps_purs_19.html. Lien direct sur le site de la classe.

IV.2 - Diagramme (P, T) : pression et température de coexistence

Le diagramme (P, T) est une projection de la surface de phases complète de la figure 4 le long de l'axe des volumes molaires. Les variables considérées sont donc la pression et la température. En un point du diagramme de phases, le volume molaire n'est a priori pas connu et doit être déterminé à partir de l'équation d'état de la phase concernée.

a) Lecture du diagramme

De façon générale, un diagramme de phases (P, T) restreint au voisinage du point triple a l'allure représentée figure 5 (allure à retenir).

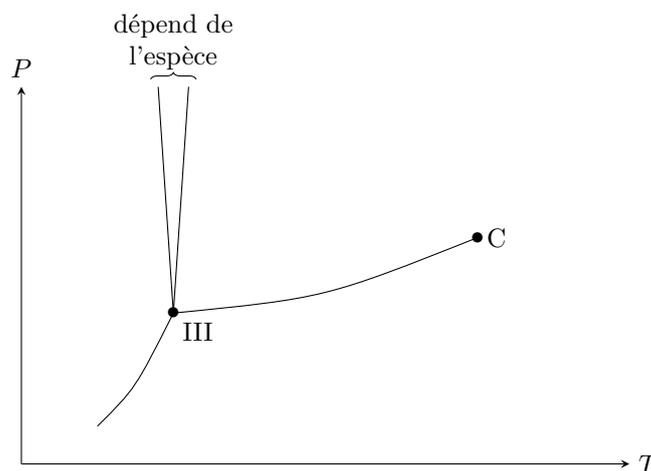


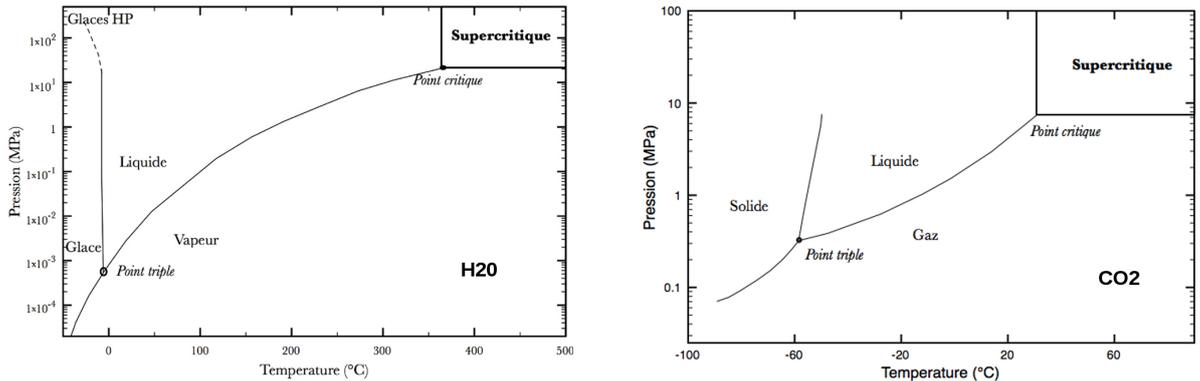
Figure 5 – Allure générale d'un diagramme (P, T). La pente de la droite quasi-verticale est positive pour la plupart des espèces chimiques, mais il existe des exceptions pour qui la pente est négative, au premier rang desquelles figure l'eau.

▷ Trois **zones de stabilité**, à attribuer avec bon sens!

- ▷ Trois **lignes de changement d'état** ou **lignes de coexistence** entre les deux états stables de part et d'autre.
- ▷ Deux points particuliers,
 - le **point triple**, souvent noté (III) ou (T), qui donne l'unique couple (P_{III}, T_{III}) pour lequel les trois phases coexistent de façon stable ;
 - le **point critique**, noté (C), au delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernables et ne forment plus qu'une unique phase appelée **fluide supercritique**.

Vidéos : Des vidéos d'expériences montrant le point triple du tertiobutanol $(CH_3)_3OH$ et le point critique du CO_2 sont à regarder sur le site de la classe.

Exemple 1 : Diagrammes (P,T) restreints de l'eau et du dioxyde de carbone.



Figures extraites de <http://planet-terre.ens-lyon.fr/>

Exemple 2 : Diagramme (P,T) complet de l'eau.

Le diagramme de phase complet représente les trois états d'agrégation, mais aussi les différentes variétés allotropiques de la glace, repérées par les chiffres romains. La glace formée usuellement est la glace I.

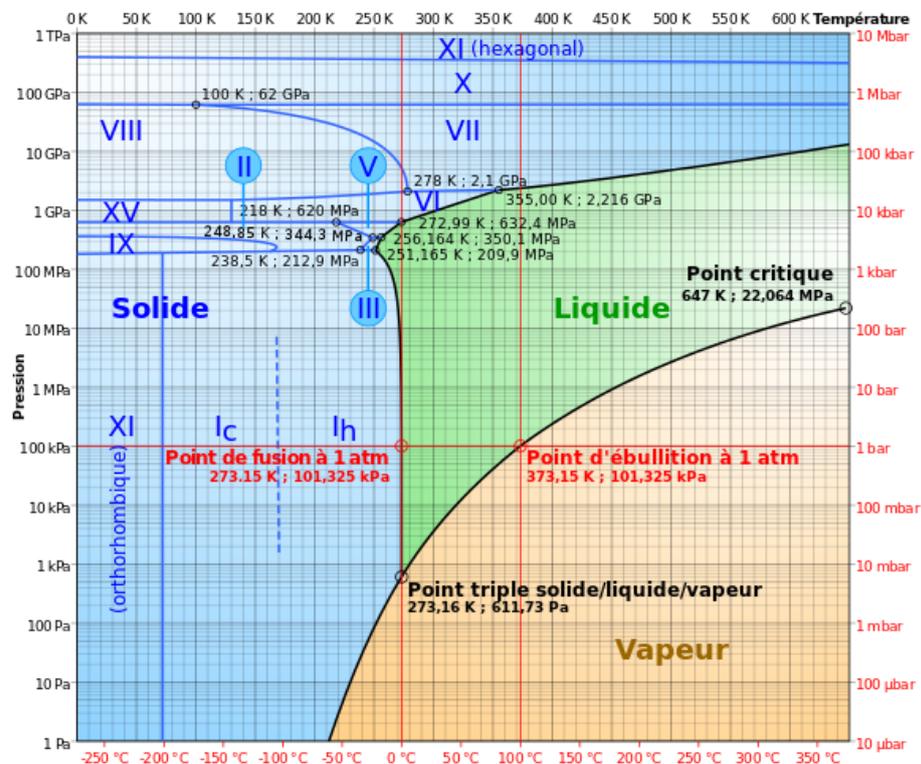


Figure extraite de Wikipédia

b) Condition nécessaire de coexistence

Les changements d'états dans le diagramme (P, T) se traduisent par des lignes.

R



Concrètement :

- ▷ à T donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule pression ;
- ▷ réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule température.

Dans le cas de la transition liquide \rightarrow gaz, la pression $P_{LG}(T)$ est appelée **pression de vapeur saturante**, notée $P_{\text{sat}}(T)$.

Remarque 1 : Les lignes de coexistence sont les représentations graphiques des fonctions $P_{AB}(T)$.

Remarque 2 : $P = P_{AB}(T)$ n'est pas une équation d'état : une équation d'état concerne un corps pur sous une phase seulement.

Remarque 3 : Cette propriété n'est plus vraie dans le cas des mélanges.

c) Exemple**Exercice C4 : Identification des phases présentes à l'équilibre**

M

Une masse $m = 100$ g d'eau liquide est introduite dans une enceinte de volume V que l'on suppose initialement vide (c'est un exercice théorique!). Cette enceinte est maintenue à température $T = 423$ K.

Déterminer la nature de la ou des phase(s) en présence à l'équilibre pour $V = V_1 = 50$ L et $V = V_2 = 1$ L.

Données :

- ▷ Pression de vapeur saturante de l'eau à 423 K : $P_{\text{sat}} = 4,8$ bar ;
- ▷ Volume massique de l'eau liquide à 423 K : $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
- ▷ Masse molaire de l'eau : $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

On raisonne par test et validation d'hypothèses.

- **Hypothèse 1 : l'eau est uniquement sous forme liquide**

▷ Test :

Espace 47

▷ Cas $V = V_1$:

Espace 48

▷ Cas $V = V_2$:

Espace 49

- **Hypothèse 2 : l'eau est uniquement sous forme gaz**

Sans plus de précision, le gaz est sous-entendu parfait.

▷ Test :

Espace 50

▷ Cas $V = V_1$:

▷ Cas $V = V_2$:

- Conclusion sur l'état 2

d) Ce que le diagramme (P,T) ne dit pas : composition des phases

Dans cet état 2, on aimerait pouvoir dire plus, en particulier la proportion d'eau se trouvant dans chacune des phases ... mais ce n'est pas possible : tant que les deux phases sont présentes, et quelle que soient les proportions respectives, le point représentatif de l'état du système dans le diagramme (P, T) est le même.

R

Il n'est pas possible de déduire la composition des phases d'un système diphasé de la seule connaissance de son point représentatif dans le diagramme (P, T) .

IV.3 - Diagramme de Clapeyron (P,v) : composition des phases

Le diagramme de Clapeyron est une autre vue de la surface de phases complète de la figure 4, cette fois projetée le long de l'axe des températures. Il représente donc la pression en ordonnée et le volume molaire ou massique en abscisse.

En un point du diagramme de Clapeyron associée à une unique phase, la température n'est pas connue et doit être déterminée à partir de l'équation d'état de la phase concernée. En un point associé à un état diphasé, la détermination de T est un peu plus subtile : nous en reparlerons plus loin.

a) Lecture du diagramme

Le diagramme de Clapeyron d'un corps pur a l'allure de la figure 6. La coexistence entre phases n'est plus décrite par des lignes, mais par des domaines.

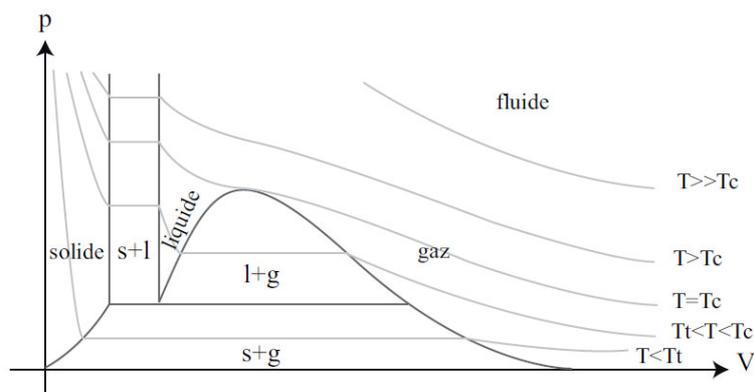


Figure 6 – Diagramme de Clapeyron complet d'un corps pur. Seule l'allure est représentée, l'axe des abscisses est ici plutôt en échelle logarithmique.

Attribution des domaines : le plus simple est de raisonner à pression fixée en fonction du volume molaire.

┆ **Remarque :** On se restreint souvent aux trois seuls domaines liquide, gaz, et liquide + gaz.

Les courbes séparant les domaines monophasés des domaines diphasés sont appelés **courbes de saturation**. En particulier :

▷ entre les domaines L et L+G :

Espace 54

▷ entre les domaines L+G et G :

Espace 55

Le **point critique** est le sommet de la courbe de saturation associée à la transition liquide-gaz.

↪ lorsque l'on s'approche de C, l'écart entre les volumes massiques des deux phases diminue, ce qui explique par exemple qu'on ne voie plus d'interface.

b) Isothermes d'Andrews

• Définition

Une transformation d'un système est dite isotherme lorsqu'elle se fait à température constante. La définition est ici une généralisation.

On appelle **isotherme d'Andrews** une courbe dans le diagramme de Clapeyron représentant l'état du système pour une température fixée.

Des isothermes d'Andrews sont représentées en traits plus clairs sur la figure 6.

Cas des domaines diphasés : les isothermes sont des droites.

Espace 56

- Exemple : suivi d'une compression isotherme dans les diagrammes (P, T) et (P, v) .

Exercice C5 : Compression isotherme

Représenter l'allure d'une compression isotherme dans les diagrammes (P, T) et de Clapeyron représentés ci-dessous. Le point ① correspond à l'état initial du fluide.

« Compression isotherme » :

Espace 57

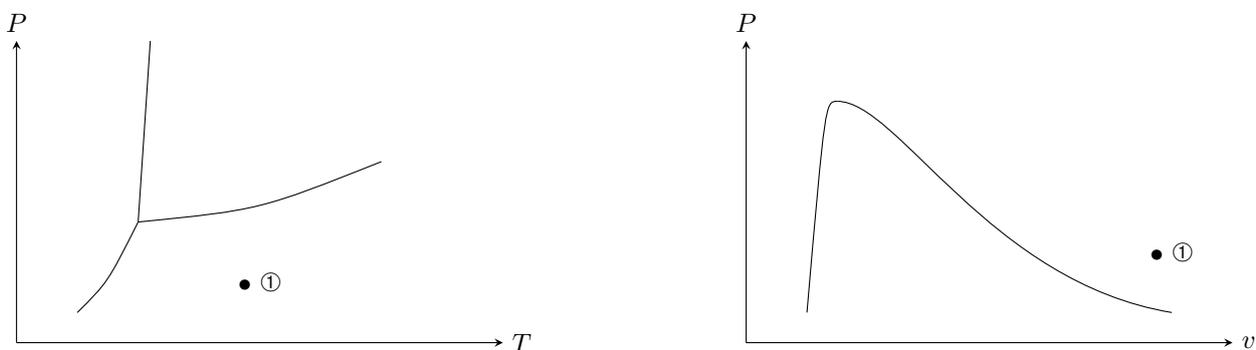


Figure 7 – Suivi d'une isotherme dans les diagrammes (P, T) et de Clapeyron (P, v) .

- Lecture des volumes massiques des deux phases

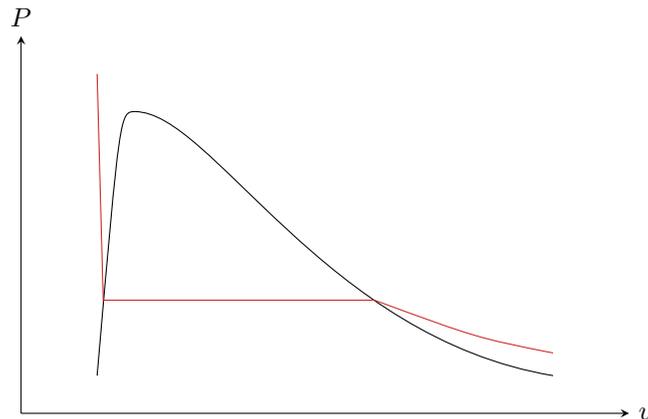


Figure 8 – Diagramme de Clapeyron d'un corps pur. La courbe rouge est l'isotherme d'Andrews à la température T .

▷ Volume massique de la phase gazeuse :

▷ Volume massique de la phase liquide :

c) Composition du mélange diphasé : théorème des moments

Vous retrouverez et exploiterez largement le théorème des moments l'année prochaine. On n'en donne ici qu'un énoncé (et une démonstration) dans le diagramme de Clapeyron.

Considérons comme système un échantillon de corps pur de masse totale m_{tot} , enfermé dans un volume V maintenu à la température T . On suppose avoir montré qu'il était diphasé entre liquide et gaz : sa pression est donc égale à la pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$.

↪ objectif : décrire la proportion de chaque phase dans le mélange.

On appelle **titre en vapeur** (en liquide) la fraction massique de la phase vapeur (liquide) dans le mélange

$$x_L = \frac{m_L}{m_{\text{tot}}} \quad \text{et} \quad x_G = \frac{m_G}{m_{\text{tot}}}$$

Remarque : On peut définir le titre à partir des quantités de matière, ce qui donne bien sûr le même résultat.

Comme $m_L + m_V = m$ alors $x_L + x_V = 1$.

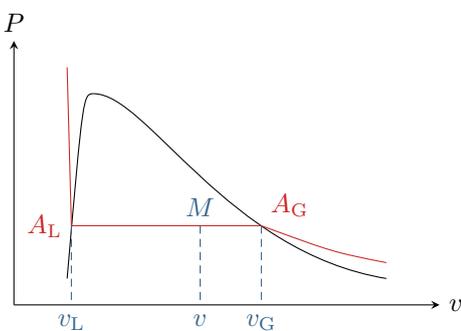
La démonstration consiste à exprimer le volume massique moyen du système v en fonction de celui de chaque phase v_G et v_L et d'un seul des deux titres x_G ou x_L .

Espace 61

Théorème des moments :

Espace 62

Interprétation graphique dans le diagramme de Clapeyron



M : point représentatif de l'état moyen du système.

$v - v_L$

$v - v_G$

$v_G - v_L$

Espace 63

Espace 64

Espace 65

Conclusion :

Espace 66

Traduction qualitative : très intuitif!

Il y a d'autant plus de gaz (resp. de liquide) dans le système que son volume massique moyen est proche de celui de la phase gazeuse (resp. liquide), c'est-à-dire que M est proche de A_G (resp. A_L).

↪ permet de tester qualitativement la vraisemblance des expressions obtenues.

d) Exemple : suite de l'exercice C4

Exercice C6 : Proportions des phases présentes à l'équilibre

Une masse $m = 100$ g d'eau liquide est introduite dans une enceinte de volume V que l'on suppose initialement vide (c'est un exercice théorique!). Cette enceinte est maintenue à température $T = 423$ K, température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau vaut $P_{\text{sat}} = 4,8$ bar.

On a montré que pour $V = V_2 = 1 \text{ L}$ alors le système est diphasé. Déterminer le titre en vapeur.

Données :

- ▷ Volume massique de l'eau liquide à la température de l'expérience : $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
- ▷ Masse molaire de l'eau : $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Espace 67

Q IV.4 - Variables d'état d'un système diphasé

Au cours des paragraphes précédents, beaucoup de grandeurs d'état ont été introduites pour décrire un système diphasé : P, T, m_L, V_G , etc. Cependant, toutes ne sont pas nécessaires.

Seules trois variables d'état sont nécessaires pour décrire un échantillon de corps pur diphasé

- ▷ la température T ;
- ▷ la masse totale m ou la quantité de matière totale n ;
- ▷ le titre x_1 en une des deux phases.

Cette propriété sera justifiée dans le cours de PT par la notion de variance. On peut alors en déduire toutes les autres, ou bien par les définitions, ou bien connaissant les propriétés du fluide.

Exemples :

▷ la pression :

Espace 68

▷ la masse des phases :

Espace 69

▷ le volume des phases :

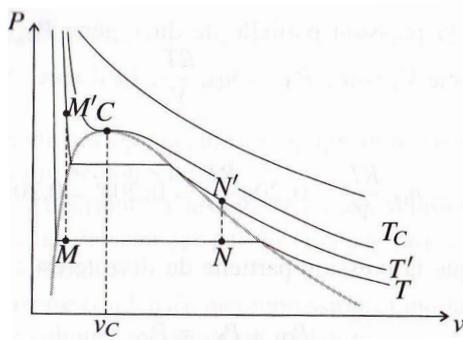
Espace 70

Q IV.5 - Stockage des fluides

La pression et la température du point critique d'un fluide jouent un rôle important dans le choix de ses conditions de stockage.

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 (température critique -147°C) ou H_2 (température critique -240°C).

D'autres fluides tels NH_3 (température critique 132°C) ou Cl_2 (température critique 144°C) ont leur température critique supérieure à la température de stockage. On a donc 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, passant d'une isotherme T à une isotherme $T' > T$.

- ▷ 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.

On en conclut qu'il est essentiel que **le volume massique du fluide stocké soit supérieur au volume massique critique v_C** .