

Chapitre **1**

Description d'un système thermodynamique

UN SCIENTIFIQUE



Après une passion pour les mathématiques, **William THOMSON** (1824-1907), se tourne vers la physique, d'abord l'électricité puis la thermodynamique dont il énonce en 1850 le deuxième principe, indépendamment de Rudolf **CLAUSIUS**. Passionné de tout, il décrit les vagues du sillage d'un navire, étudie les marées, invente le galvanomètre à cadre mobile. Il est aussi connu sous le nom de **LORD KELVIN** suite à son anoblissement, nom qui est donné à l'échelle de température qu'il a introduite.

■ Un peu d'histoire

En 1846, William **THOMSON** consulte par hasard un article de **CLAPEYRON** dans lequel celui-ci présente un diagramme représentant un cycle de **CARNOT** idéal. Le jeune physicien écossais est séduit par la logique de cette présentation, qui lui inspire l'échelle de température absolue.

Faute d'avoir été publiés, les travaux de **CARNOT** sur la conservation de l'énergie étaient inconnus de James **JOULE** en 1840 lorsque le savant anglais expérimente les effets calorifiques du passage d'un courant dans un circuit ; il en déduit que la chaleur produite par unité de temps est proportionnelle au carré de l'intensité du courant. Peu après, en 1847, **HELMHOLTZ** présente un mémoire dans lequel il énonce le principe de conservation de l'énergie. En 1850, Rudolf **CLAUSIUS** démontre que la production d'énergie mécanique correspond à la destruction de la même quantité de chaleur.

■■ Objectifs

■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ Les différentes échelles de description d'un système
- ▷ La différence entre système ouvert, fermé et isolé
- ▷ Les propriétés respectives des grandeurs extensives et intensives
- ▷ La notion d'équilibre thermodynamique
- ▷ Les hypothèses du modèle du gaz parfait et son équation d'état
- ▷ Le modèle de la phase condensée idéale
- ▷ Le diagramme d'équilibre (P, T) , le point triple et le point critique
- ▷ Le diagramme de Clapeyron (P, v) pour l'équilibre liquide-gaz

■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz
- ▷ Analyser un diagramme de phases expérimental (P, T)
- ▷ Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes (P, T) et (P, v)
- ▷ Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point du diagramme de Clapeyron (P, v)

■ Différentes échelles de description d'un système

□ Libre parcours moyen

Dans un solide, les atomes vibrent légèrement autour de positions fixes. Dans un fluide (liquide ou gaz), les molécules sont libres de se déplacer. On appelle **libre parcours moyen** ℓ_p la distance moyenne parcourue par les molécules d'un fluide entre deux chocs successifs. Dans un liquide, ℓ_p est de l'ordre du diamètre moléculaire, soit $\ell_p \sim 10^{-10}$ m. Dans un gaz à pression et température ambiante, il est de plusieurs centaines de fois leur taille, soit $\ell_p \sim 10^{-7}$ m.

□ Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique

- Une longueur de l'ordre du libre parcours moyen ℓ_p caractérise l'échelle **microscopique**. Un volume de l'ordre de ℓ_p^3 ne contient que quelques molécules ; celles-ci entrant et sortant sans cesse du volume, leur nombre présente de fortes fluctuations relatives.
- L'échelle **macroscopique** correspond à la taille L des objets de notre quotidien ($L \sim 10^{-2}$ à 1 m). Un volume de l'ordre de L^3 contient un nombre de molécules de l'ordre du nombre d'Avogadro (10^{23}).
- L'échelle **mésoscopique** est une échelle intermédiaire entre les deux précédentes, soit $\ell_p \ll \ell \ll L$. Un volume $d\tau$ de l'ordre de ℓ^3 est assez petit à l'échelle macroscopique pour pouvoir être considéré comme quasi ponctuel, mais il contient assez de molécules pour que leur nombre ait des fluctuations faibles : la notion de moyenne statistique a un sens à cette échelle.

□ Système thermodynamique

On appelle **système** une portion de matière séparée du **milieu extérieur** par une frontière (fictive ou matérielle). La réunion du système et de son milieu extérieur constitue l'**Univers**. Si le système est constitué d'un trop grand nombre de particules pour qu'une description microscopique de celui-ci soit envisageable, il est qualifié de **thermodynamique**.

En fonction de la nature des échanges entre le système et le milieu extérieur, on distingue :

- les systèmes **isolés** qui n'échangent ni matière ni énergie avec le milieu extérieur ;
- les systèmes **fermés** qui échangent de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur ;
- les systèmes **ouverts** qui échangent matière et énergie avec le milieu extérieur.

□ État microscopique et état macroscopique

- On peut imaginer caractériser un système par l'état individuel de tous ses constituants : position et quantité de mouvement de chaque particule dans un formalisme classique, nombres quantiques dans un formalisme quantique. On parle alors d'**état microscopique** (ou **microétat**).
- Le système peut aussi être décrit à l'aide de grandeurs accessibles à notre échelle (voir paragraphe suivant). On parle alors d'**état macroscopique** (ou **macroétat**).
- À un macroétat donné correspond en général un grand nombre de microétats.

■ Grandeurs d'état et équilibre thermodynamique

□ Grandeurs d'état

Les propriétés à notre échelle d'un système thermodynamique peuvent être décrites à l'aide d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques, appelées **grandeurs d'état**. Pour les gaz, les liquides et les solides, on utilise généralement :

- la **quantité de matière** n , dont l'unité SI est la mole (mol) ;
- la **pression** P , dont l'unité SI est le pascal (Pa) ;
- le **volume** V , dont l'unité SI est le mètre cube (m^3) ;
- la **température** (absolue) T , dont l'unité SI est le kelvin (K).

La température Celsius θ , en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$), est définie par $\theta = T - T_0$ avec $T_0 = 273,15 \text{ K}$.

La pression est la force exercée par un fluide par unité de surface (voir chapitre 23) ; elle traduit, à l'échelle macroscopique, les *chocs* des particules microscopiques sur la surface.

La température traduit, à l'échelle macroscopique, l'énergie cinétique d'agitation thermique des particules microscopiques.

□ Variables, équations et fonctions d'état

Les grandeurs d'état indépendantes, et en nombre suffisant, choisies pour décrire l'état macroscopique d'un système sont appelées **variables d'état** ; les autres grandeurs d'état, exprimées en fonction des variables d'état, sont alors qualifiées de **fonctions d'état**.

Pour un corps pur de quantité n fixée, on choisira deux variables d'état parmi P , V et T , et la troisième leur est liée par une **équation d'état**.

⇒ **Méthode 1.1. Passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état extensive**

□ Extensivité ou intensivité des grandeurs d'état

– Une grandeur **extensive** est relative à un système entier, elle constitue un stock contenu dans le système. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes. Exemples : quantité de matière, volume, masse...

– Une grandeur **intensive** est définie en chaque point M d'un système, elle décrit une propriété locale. Exemples : pression, température, concentration...

Un système dont les grandeurs intensives ont même valeur en tout point est dit **homogène**.

– Le rapport de deux grandeurs extensives (éventuellement sous la forme d'une dérivée) est une grandeur intensive.

□ Équilibre thermodynamique

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont définies et constantes au cours du temps et que tout échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur a cessé. L'existence d'un état d'équilibre thermodynamique impose notamment la valeur de certaines variables d'état :

– en présence d'une paroi mobile ou déformable, égalité des pressions P à l'intérieur et P_{ext} à la frontière extérieure du système (**équilibre mécanique**) ;

– en présence d'une paroi diatherme, égalité des températures T à l'intérieur et T_{ext} à l'extérieur du système (**équilibre thermique**).

L'équilibre mécanique est généralement atteint plus rapidement que l'équilibre thermique.

Hors équilibre, les grandeurs d'état ne sont pas forcément toutes définies.

■ Gaz parfait

□ Hypothèses constitutives du modèle du gaz parfait

À l'échelle microscopique, un gaz est considéré comme parfait quand on peut négliger les interactions entre ses molécules. En distinguant les interactions à courte et longue portée, on obtient le jeu d'hypothèses suivant :

- les particules ont un volume propre nul ;
- les particules n'ont pas d'interactions attractives entre elles.

□ Équation d'état

L'équation d'état d'un gaz parfait est : $PV = nRT$

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

On en déduit l'expression de la masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$ dans ce modèle : $\rho = \frac{PM}{RT}$.

□ Validité du modèle pour les gaz réels

Pour des faibles valeurs de P ou des faibles concentrations n/V , le produit PV pour tout gaz réel tend vers la valeur prédite par l'équation des gaz parfaits : $PV \xrightarrow{P \rightarrow 0 \text{ ou } n/V \rightarrow 0} nRT$.

■ Phase condensée

On appelle **phase condensée** un liquide ou un solide. Ces corps sont très peu compressibles (leur volume varie très peu avec la pression) et peu dilatables (leur volume varie peu avec la température) par rapport aux gaz.

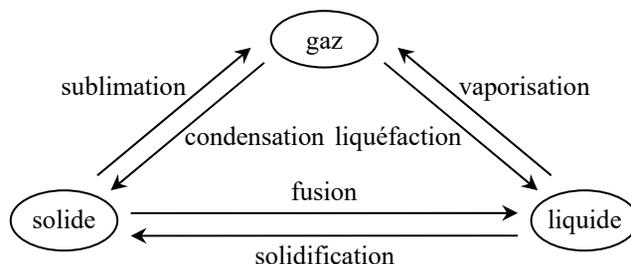
Dans le modèle de la phase condensée **incompressible et indilatable**, ou **phase condensée idéale**, leur équation d'état est : $V = \text{cte}$.

■ Corps pur diphasé

□ Phases, transitions de phase et équilibre

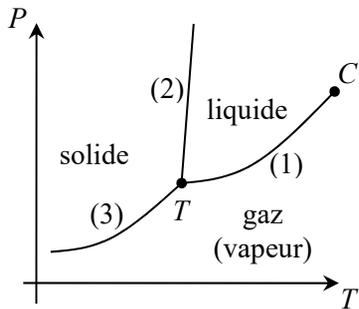
On appelle **phase** toute partie d'un système thermodynamique dans laquelle les paramètres intensifs sont des fonctions continues de l'espace.

Un corps pur peut se présenter sous différentes phases usuelles (on dit aussi *états*) : solide, liquide, gaz (ou vapeur). Quand il passe d'une phase à l'autre, il y a **transition de phase** (ou *changement de phase* ou encore *changement d'état*). Les transitions de phase usuelles ont un nom traditionnel.



□ Description dans le diagramme d'équilibre (P, T)

Un corps pur en équilibre sous deux phases est un système monovariant (une seule variable intensive indépendante). Dans un diagramme (P, T), un tel équilibre correspond donc à une courbe $P = f(T)$. Les différentes courbes d'équilibre délimitent les domaines d'existence du corps pur sous l'une des phases liquide, solide ou gaz.



(1) est la **courbe de vaporisation** (équilibre liquide/gaz). La pression d'équilibre entre liquide et gaz à la température T est appelée **pression de vapeur saturante** $P = P_{\text{sat}}(T)$.

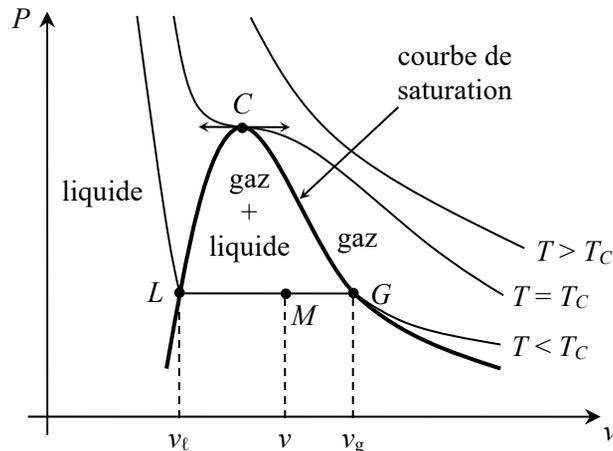
Cette courbe se termine au **point critique** C , au-delà duquel la distinction entre état gazeux et état liquide n'existe plus ; on parle alors de **fluide supercritique**.

(2) est la **courbe de fusion** (équilibre liquide/solide). Elle est quasi verticale, de pente positive pour la plupart des corps mais négative pour l'eau.

(3) est la **courbe de sublimation** (équilibre solide/gaz).

Le point d'intersection de ces trois courbes est le **point triple** T . En ce point, le corps pur est en équilibre sous ses trois phases, la pression et la température sont fixées (pour un corps donné).

□ Description de l'équilibre liquide-gaz en diagramme (P, v)



Courbe de saturation

Elle comporte deux parties :

- La **courbe d'ébullition**, à gauche du point critique C , est l'ensemble des points L pour lesquels le liquide est saturant (apparition de la première bulle de gaz).
- La **courbe de rosée**, à droite du point critique C , est l'ensemble des points G pour lesquels le gaz est saturant (apparition de la première goutte de liquide).

Isothermes d'Andrews

- Une courbe isotherme $T < T_C$ possède un palier dans la zone de coexistence du liquide et du gaz. En effet, à température T fixée, la pression à l'équilibre liquide-gaz est égale à la pression de vapeur saturante $P = P_{\text{sat}}(T)$. De plus, la pente d'une isotherme dans la zone où le système est gazeux est beaucoup plus faible que sa pente dans la zone où le système est liquide : la

compressibilité des gaz (variation de v sous l'effet d'une variation de P) est beaucoup plus élevée que celle des liquides.

- L'isotherme $T = T_C$, appelée *isotherme critique*, présente un point d'inflexion à tangente horizontale au point critique C .
- Une isotherme $T > T_C$ ne possède pas de palier, car il n'y a plus de transition liquide-gaz.

Titres massiques

Pour un état diphasé, on appelle $x_g = \frac{m_g}{m}$ le **titre massique en gaz** (ou en vapeur) et $x_\ell = \frac{m_\ell}{m}$

le titre massique en liquide : ils vérifient $x_\ell + x_g = 1$.

L'état du système correspondant à un point M sur un palier isotherme (correspondant à un volume massique moyen v), les proportions en liquide et en gaz sont données par les relations de proportionnalité :

$$x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{LM}{LG} \quad \text{et} \quad x_\ell = 1 - x_g = \frac{MG}{LG} .$$

⇒ **Méthode 1.2. Déterminer la composition d'un système pouvant être liquide ou gazeux**

■ ■ Méthodes

■ Comment passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état pour une quantité quelconque de fluide ?

□ Méthode 1.1. Passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état extensive

Remplacer le volume molaire par son expression en fonction de V et n : $V_m = V/n$.
L'équation d'état obtenue est alors celle d'une quantité quelconque n de fluide.

⇒ Exercices 1.4, 1.5

Par exemple, pour un gaz réel de Dieterici : $P(V_m - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right)$.

On remplace V_m par son expression en fonction de V et n : $P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV/n}\right)$.

En reformulant, on obtient l'équation d'état pour n moles : $P(V - nb) = nRT \exp\left(-\frac{na}{RTV}\right)$.

■ Comment déterminer l'état final d'un système pouvant exister sous phase liquide ou gazeuse ?

□ Méthode 1.2. Déterminer la composition d'un système pouvant être liquide ou gazeux

Quand on cherche à déterminer l'état final d'un corps pur à la fin d'une transformation, connaissant sa température finale, s'il est susceptible d'exister sous forme de gaz ou de liquide on peut faire trois hypothèses différentes.

– Si on suppose que toute la masse m du corps pur étudié est sous forme de gaz dans l'enceinte de volume V , on calcule alors la pression $P = \frac{mRT}{MV}$ dans

l'hypothèse du gaz parfait. Cette hypothèse est la bonne si on trouve $P < P_{\text{sat}}(T)$: la pression calculée est alors effectivement celle du gaz. En revanche si on trouve $P > P_{\text{sat}}(T)$, ce qui est impossible, il faut changer d'hypothèse.

– Si on suppose que le système est diphasé (une partie de la masse sous forme de liquide, l'autre sous forme de gaz), alors automatiquement la pression du gaz est