

I. Présentation

I.1. Historique

Historique

La thermodynamique est née vers les années 1830, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître sur les machines construites, la relation entre les phénomènes thermiques et les phénomènes dynamiques : d'où son nom. Son domaine est rapidement dépassé en raison de la portée universelle des principes qui la fondent.

Le but de la thermodynamique : étudier les lois qui régissent les échanges d'énergie. Les principes de la thermodynamique sont des principes abstraits en ce sens qu'ils s'appliquent à tout système et ne nécessitent pas la connaissance de la structure de ce système : ils n'expliquent pas le mécanisme des échanges d'énergie, mais se contentent de préciser les relations existant entre les diverses formes d'énergie.

I.2. Echelles microscopiques et échelles macroscopiques

Une propriété macroscopique d'un corps est une propriété de ce corps qui appartient au domaine de nos perceptions. Elle résulte des interactions entre les particules qui composent ce corps: interactions à l'échelle microscopique.

Le traitement du problème par une mise en équation des interactions entre toutes les particules est impossible. A notre échelle, tout échantillon de matière contient un très grand nombre de particules élémentaires (atomes ou molécules : $\approx 10^{23}$ particules dans 3 cm^3 d'eau). L'ordre de grandeur qui est retenu est celui du nombre d'Avogadro $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Il y a 2 traitements possibles pour un problème de ce type:

➤ A l'aide d'une interprétation microscopique en termes de répartition statistique des grandeurs, c'est l'objet de la thermodynamique statistique; la grandeur macroscopique est alors la moyenne la grandeur microscopique pour la distribution considérée.

➤ Une étude des phénomènes exclusivement du point de vue macroscopique; on ne s'intéresse alors qu'aux propriétés d'ensemble d'un échantillon macroscopique sans chercher l'origine microscopique des phénomènes: c'est l'objet de la thermodynamique classique.

Le cours de thermodynamique de MPSI concerne la thermodynamique classique. Dans ce cadre, on s'intéressera aux lois qui régissent les échanges d'énergie et ceci ne nécessite pas la connaissance de la structure microscopique du système.

II. Notion de système thermodynamique.

II.1. Définitions

Toute étude thermodynamique commence par le fractionnement de l'Univers en deux parties:

- Le système Σ : Ensemble des corps contenus à l'intérieur d'une surface fermée réelle ou fictive.
()
- Milieu extérieur : Ce qui est en dehors de la surface et qui est susceptible d'interagir avec le système.
()

II.2. Différents types de systèmes

- Système ouvert : système qui peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Système fermé : système qui ne peut échanger que de l'énergie avec le milieu extérieur ().

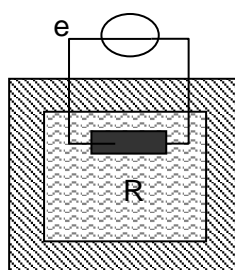
- **Système isolé** : système qui n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur. (.)

Exemples :

Système ouvert :

Système fermé :

Un calorimètre rempli d'eau, chauffé par une résistance reliée à un générateur :



Système	Extérieur	Echanges

II.3. Paramètres d'état d'un système

II.3.1. La température : le principe « 0 »

La température est prise ici au sens le plus courant : grandeur macroscopique mesurable à l'aide d'un thermomètre.

L'expérience montre que si on plonge une réglette de cuivre, restée longtemps à température ambiante, dans de l'eau bouillante sa longueur augmente (phénomènes de dilatation). Au bout d'un certain temps, la longueur se stabilise. On dit que l'on a atteint **l'équilibre thermique** entre le bain et la réglette.

De façon plus générale tout système plongé dans le bain sera dit en équilibre thermique avec l'eau lorsque toutes ses variables d'état auront cessé d'évoluer.

- Le principe zéro de la thermodynamique:

Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.

L'équilibre thermique est caractérisé par la température commune aux corps, on la note T en échelle absolue.

- Unités

→ Echelle légale : l'échelle Kelvin

→ Echelle Celsius

La température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale est **273.15 K**. Celle de vaporisation sous la pression atmosphérique normale est **373.15 K**. Dans le but de définir une échelle centésimale on définit l'échelle Celsius par une simple translation de l'échelle légale.

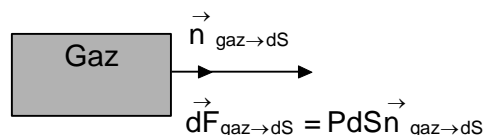
$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

- La température mesurable à l'échelle macroscopique correspond à l'énergie cinétique qu'ont les particules microscopiques constituant la matière dans leur mouvement désordonné d'agitation thermique.

II.3.2. La pression

La pression mesure à l'échelle macroscopique l'effet des chocs des particules en mouvement sur la paroi d'un récipient ou la membrane sensible d'un capteur de pression. Un fluide en équilibre, au contact d'une paroi solide au repos, exerce sur un élément de la paroi une force pressante, normale à la paroi et proportionnelle à la surface.

En fait c'est la valeur moyenne de cette force que l'on mesure à l'échelle macroscopique.



Pour un point quelconque d'un fluide, il suffit d'imaginer une surface fictive d'orientation quelconque autour d'un point M pour pouvoir définir de même la pression P.

II.3.3. Généralité

L'état d'un système thermodynamique est caractérisé par des **grandeurs macroscopiques mesurables**, appelées **variables (ou paramètres) d'état**. (...)

La liste des paramètres d'état d'un système n'est pas universelle: elle dépend des conditions expérimentales et des phénomènes que l'on souhaite étudier.

On distingue deux groupes de paramètres ou variables d'état, pour cela on isole par la pensée une partie **homogène** du système :

- **La variable** est dite **extensive** si elle est **proportionnelle à la quantité** de matière (...).

Exemples: ...

- **La variable** est dite **intensive** dans le cas contraire (...).

Exemples: ...

Remarque:

Exemples :

II.4. Phase d'un système et équation d'état

- **Phase d'un système** : partie homogène c'est-à-dire partie du système telle que les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point.

La concentration, la pression, la température...sont les même en tout point d'une phase du système.

- **Système monophasé** : système ne comportant qu'une seule phase.
- **Système polyphasé** : système comportant plusieurs phases.
- **Equation d'état**: toute relation liant des variables d'état relatives à une phase du système.

Exemples:

- Un fluide homogène de nature et de masse données est caractérisé par trois variables à l'équilibre : P, V et T. Deux seulement sont indépendantes : $f(P, V, T) = 0$

Gaz parfaits : $PV = nRT$

Gaz de van Der Waals: $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$

- Un fil élastique : $f(F, l, T) = 0$ où F est la tension, l la longueur et T la température.

Il n'est pas toujours possible de donner une expression mathématique rigoureuse, mais il suffit de savoir que cette relation existe pour l'utiliser.

III. Equilibre thermodynamique d'un système

III.1. Système en équilibre

On dit qu'un système est en équilibre si les paramètres d'état restent constants au cours du temps.

- Équilibre des différentes parties du système entre elles
 ⇒ Équilibre interne (aucun échange entre des différentes parties).
- Équilibre de l'ensemble du système avec le milieu extérieur.

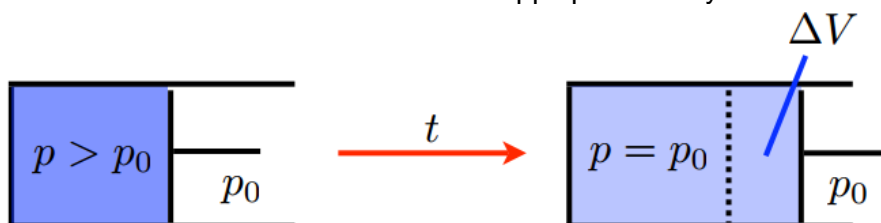
III.2. Différents types d'équilibres

- **L'équilibre mécanique** : (sinon échange d'énergie mécanique)

➤ **Interne** : la somme des forces exercées sur une partie du système par les autres parties de celui-ci est nulle.

Application: la pression est la même en tout point du système, on parlera alors de la pression du système.

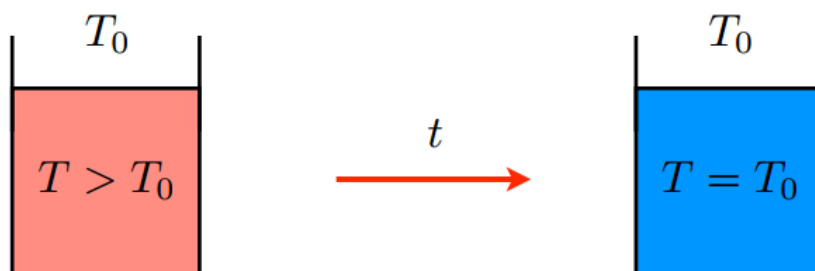
- **Avec l'extérieur** : la somme des forces extérieures appliquées au système est nulle.



- **L'équilibre thermique** : (sinon échange d'énergie thermique)

➤ **Interne**: la température est la même en tout point du système (= la température du système)

➤ **Avec l'extérieur**: la température est la même en tout point du système et est la même que celle du milieu extérieur.



- **L'équilibre chimique** :

➤ **Interne** : il n'y a ni réaction chimique, ni transfert de matière entre les différentes parties du système.

➤ **Avec l'extérieur** : Il n'y a ni échange de matière ni réaction chimique.

L'équilibre thermodynamique est réalisé si le système est en équilibre vis-à-vis de chaque type d'interaction qu'il subit; il faut en particulier que les trois équilibres précédents soient réalisés.

Remarque:

IV. Exemples d'équation d'état

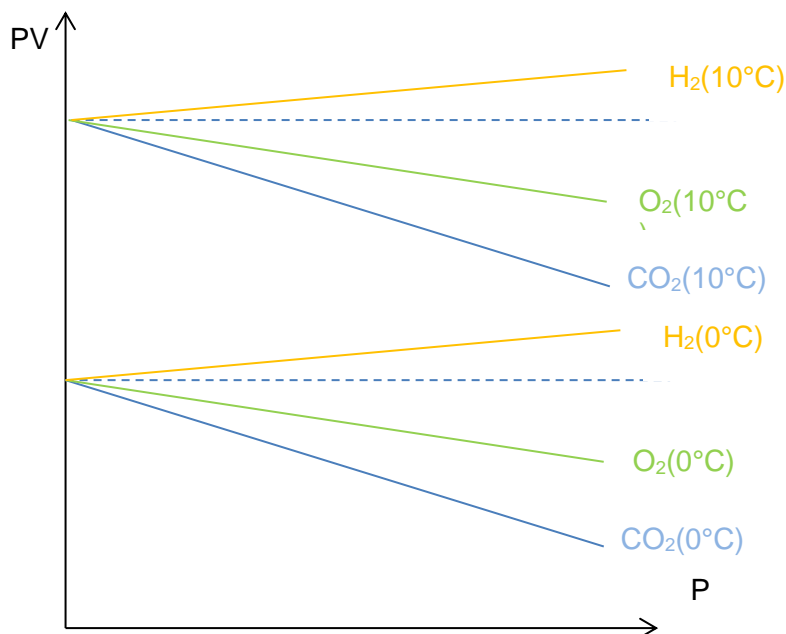
IV.1. Equation d'état du gaz parfait

- Le modèle du gaz parfait

Le gaz parfait est un gaz théorique idéal composé de molécules ponctuelles qui n'ont aucune interaction entre elles.

Ce modèle correspond à peu près à la réalité si le gaz est très dilué, c'est-à-dire si la distance entre les molécules est grande.

- Expérience



Ce comportement limite permet de définir un modèle idéal : le gaz parfait

On appelle gaz parfait associé au gaz réel étudié un modèle idéal qui répond aux conditions suivantes:

-
-

Il en résulte que →

→

Loi de Boyle-Mariotte

r est une constante qui ne dépend que de la quantité de gaz, quantité que l'on peut caractériser soit par la masse soit par le nombre de moles.

- Détermination de R

$$PV = rT$$

P : variable
 T : variable
 V : variable

$\Rightarrow r$ variable

On pose $r = nR$ avec $n = m/M$, m masse de gaz, M masse d'une mole de gaz.

$\Rightarrow PV = nRT$ avec R constante universelle des gaz parfaits.

Pour déterminer R il suffit de se placer dans des conditions expérimentales particulières.

« Conditions normales » $P = P_0 = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$
 $T = T_0 = 273.15 \text{ K}$

L'expérience montre que le volume occupé par une mole de gaz parfait dans les CNPT est $V_0 = 22.414 \text{ l}$: volume molaire normal.

D'où en SI

IV.2. Validité du modèle du gaz parfait

Une isotherme est la représentation graphique d'une variable d'état y en fonction d'une autre x lorsque la température T est choisie constante.

L'ensemble des isothermes $y = f_T(x)$, tracées pour différentes valeurs de la température, forment un réseau d'isothermes.

Dans un diagramme de Clapeyron, on représente la pression p en fonction du volume V .

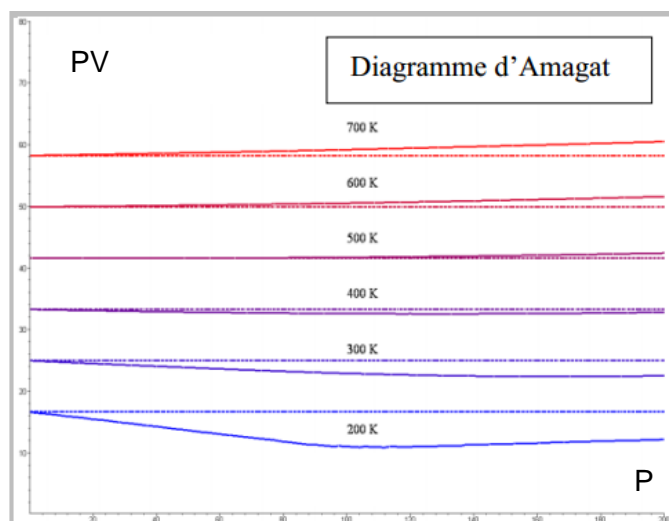
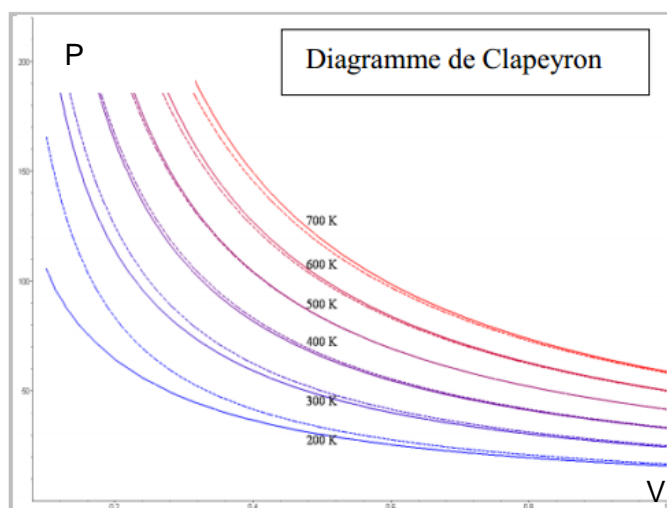
Dans un diagramme de Clapeyron une isotherme de gaz parfait est

Dans un diagramme d'Amagat, on représente la variable $y=pV$ en fonction de la pression p .

Dans un diagramme d'Amagat une isotherme de gaz parfait

On a tracé un réseau d'isothermes le modèle du gaz parfait et pour le modèle du gaz de Van Der Waals qui prend en compte le volume propre des molécules et les interactions moléculaires $(P + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT_0$.

La température s'élève en allant du bleu au rouge. Le réseau du gaz parfait est en pointillés, celui du gaz de Van der Waals en traits pleins.



IV.3. Phase condensée, liquide ou solide

On appelle phase condensée un solide ou un liquide. Cette phase se distingue fortement d'un gaz par les caractères suivants :

- Sa masse volumique est très importante (typiquement 1000 fois celle d'un gaz)
- Une augmentation de pression n'a que très peu d'influence sur son volume :
- Une augmentation de température n'a que très peu d'influence sur son volume :

Ainsi les phases condensées sont peu dilatables et peu compressibles. On peut donc considérer le volume comme pratiquement constant pour une phase condensée.

Modèle du fluide incompressible $V = \text{cst.}$

V. Energie interne et capacité thermique à volume constant

V.1. Energie interne

- L'énergie interne U correspond à l'énergie du système dans le référentiel où il est globalement au repos.

Mais si nous voulons définir l'énergie propre de ce système, il se pose de réelles difficultés. En effet si nous voulons être rigoureux il faut tenir compte de nombreux paramètres:

-
-
-
-
- ...

- En règle générale dans les transformations usuelles de thermodynamique les électrons et les nucléons ne voient pas leur niveau énergétique évoluer et seules sont prises en compte l'énergie cinétique microscopique d'agitation thermique et l'énergie potentielle d'interaction entre les éléments du système.

$$U = E_{\text{Cm}} + E_{\text{Pint}}$$

- $[U] =$
 U s'exprime en dans le système d'unités internationales.

-
-

V.2. Capacité calorifique ou thermique à volume constant

- On appelle capacité thermique à volume constant d'un système fermé la grandeur C_v telle que la variation de l'énergie interne dU du système lorsque la température varie de dT à volume constant est :

$$dU = C_v dT$$

- C_v est une variable : .

- $[C_v] =$

- On lui associe pour une phase homogène les grandeurs intensives suivantes :

- Capacité calorifique molaire à volume constant : $c_{vM} = \frac{C_v}{n}$ ()
- Capacité calorifique massique à volume constant : $c_v = \frac{C_v}{M}$ ()

- Variation d'énergie interne pour un système dont la température évolue de T_1 à T_2 à volume constant :

V.3. Cas du gaz parfait

- Cas du gaz parfait monoatomique

On appelle gaz parfait monoatomique un gaz dont les molécules sont constituées d'un seul atome. On admet alors que l'énergie interne est donnée par

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

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

Ainsi si un gaz parfait voit sa température évoluer de dT au cours d'une transformation il subit alors une variation d'énergie interne :

On en déduit l'expression de la

- Capacité calorifique à volume constant pour un gaz parfait monoatomique : $C_v = \frac{3}{2}nR$ (J.K⁻¹)
- Capacité calorifique molaire à volume constant : $c_{VM} = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Capacité calorifique massique à volume constant : $c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$ (J K⁻¹ kg⁻¹)

Conclusion : pour un gaz parfait monoatomique l'énergie interne ne dépend que de la température, on dit qu'elle obéit à la première loi de Joule, et sa capacité calorifique à volume constant ne dépend pas de la température

- Cas du gaz parfait polyatomique

Plus généralement les gaz parfaits vérifient la première loi de Joule, leur énergie interne ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T)$$

La capacité calorifique à volume constant du gaz parfait ne dépend donc aussi que de la température :

$$c_{VM} = \frac{dU_m}{dT}$$

c_{VM} dépend a priori de la température pour un gaz parfait polyatomique. Cependant la plus part du temps on travaille sur un domaine de température où c_{VM} peut être considéré comme constant.

Ainsi si un gaz parfait voit sa température évoluer de $\Delta T = T_2 - T_1$ au cours d'une transformation il subit alors une variation d'énergie interne :

- Résultats expérimentaux pour le dihydrogène

Les mesures de c_{VM} pour H_2 dans différents domaines de température conduisent aux résultats suivant :

$T < 60 \text{ K}$	$c_{VM} = \frac{3}{2} R$
$60 < T < 7\,000 \text{ K}$	$c_{VM} = \frac{5}{2} R$
$T > 7\,000 \text{ K}$	$c_{VM} = \frac{7}{2} R$

En fonction de la température des mouvements d'agitation apparaissent

Ainsi aux basses températures il n'y a que trois degrés de translation : $U = \frac{3}{2} RT$

Entre la température de rotation et celle de vibration s'ajoutent deux degrés de rotation : $U = \frac{5}{2} RT$.

Puis au-delà s'ajoutent deux degrés de vibration (énergie cinétique et potentielle) : $U = \frac{7}{2} RT$

V.4. Cas d'une phase condensée

A priori l'énergie interne d'une phase incompressible dépend de la température mais aussi du volume (caractéristique des distances interatomiques). Or on a vu que pour un tel système la pression n'avait que très peu d'influence sur le volume.

On admet donc le résultat suivant :

L'énergie interne d'une phase incompressible ne dépend que de la température : $U_m = U_m(T)$

La capacité thermique molaire à volume constante est : $c_{VM} = \frac{dU_m}{dT}$

La capacité calorifique à volume constant dépend de la température. Mais si on travaille dans une domaine de température limité alors on peut la considérer comme constante.

Ainsi si une phase condensée voit sa température évoluer de $\Delta T = T_2 - T_1$ au cours d'une transformation il subit alors une variation d'énergie interne :

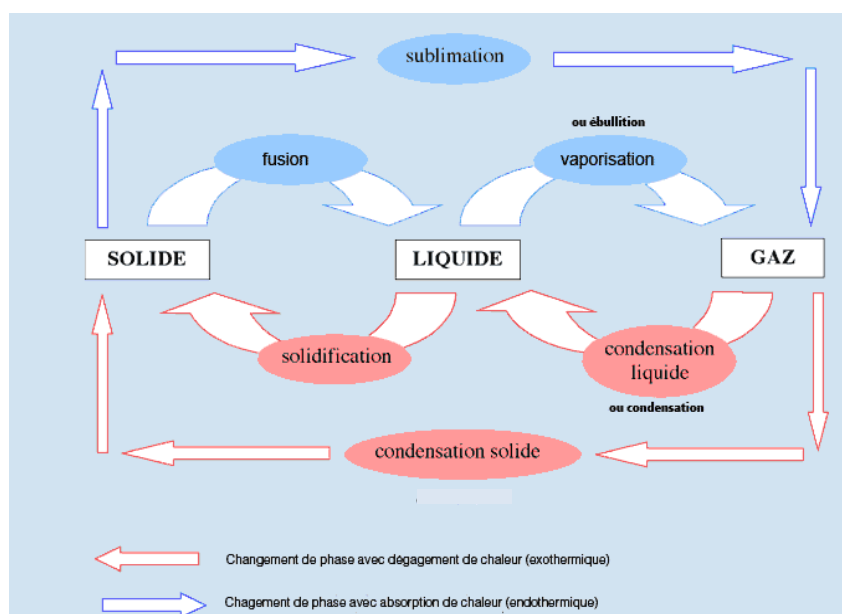
VI. Corps pur diphasé en équilibre

VI.1. Changement d'état (rappels)

- On s'intéresse aux corps purs susceptibles d'exister sous trois phases :
Liquide, solide, vapeur

Si deux phases coexistent elles sont séparées par l'effet de la pesanteur, en effet elles n'ont pas la même masse volumique. La phase la moins dense se trouve au-dessus de la phase la plus dense. L'interface est visible car les deux phases n'ont pas le même indice lumineux (phénomène de réflexion). Au niveau moléculaire leur structure microscopique est très différente.

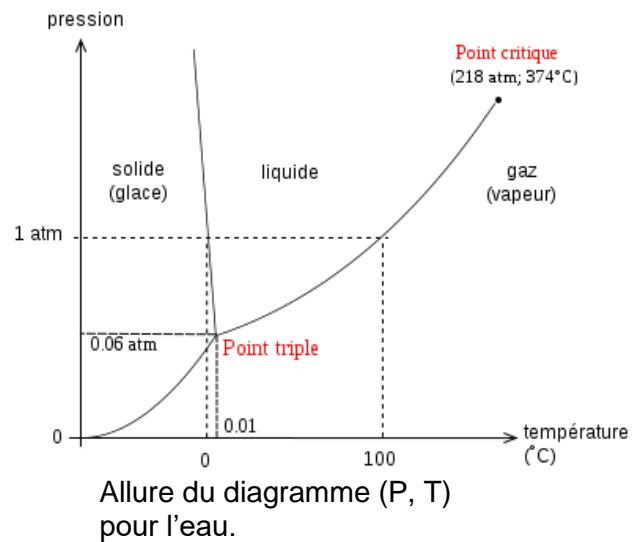
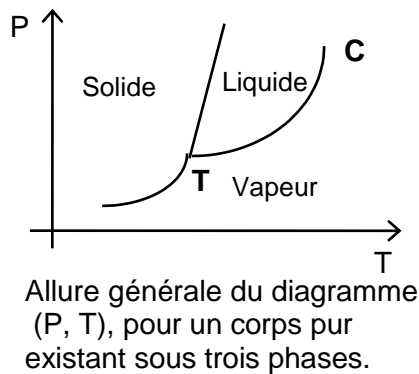
- On appelle **changement d'état** ou **transition de phase** toute évolution conduisant tout ou une partie d'un système d'une phase à l'autre. C'est donc une transformation physique.



VI.2. Diagramme de phases (P,T)

Le diagramme (P, T) est le graphe représentatif des fonctions $P = p(T)$ liant la température et la pression d'un corps pur lorsque deux phases coexistent et ceci pour les trois équilibres :

$$S \rightleftharpoons L, L \rightleftharpoons G, S \rightleftharpoons G.$$



Un corps ne peut exister à l'équilibre simultanément dans deux phases φ_1 et φ_2 que si la pression et la température vérifient une relation $P = \mu(T)$.

La pression correspondante est la pression d'équilibre à la température T donnée.

Sur ces diagrammes, on distingue deux points particuliers :

- Le point triple T est le point d'intersection des trois courbes. En ce point, il y a coexistence des trois phases : solide, liquide et vapeur. Pour un corps pur donné T_T et P_T sont entièrement déterminées, elles sont caractéristiques de ce corps.
- La courbe $P = \mu(T)$ pour l'équilibre liquide vapeur est limitée par un point C appelé point critique. Ainsi pour $P > P_C$ ou $T > T_C$, il existe un état fluide, il n'est pas possible de préciser s'il s'agit d'un état liquide ou vapeur. Nous admettrons que dans ce domaine les propriétés du liquide et de la vapeur sont identiques, entre autres la masse volumique est la même ce qui explique l'inexistence d'interface.

VI.3. Equilibre liquide vapeur

- La courbe $P = \mu(T)$ pour l'équilibre liquide vapeur est limitée par un point C appelé point critique. Dans le cas d'un équilibre liquide vapeur (ou gaz) cette courbe est appelée pression de vapeur saturante.

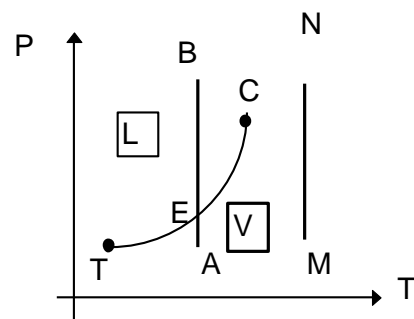
• Expérience:

Système : le corps pur

Transformation :

El Vapeur $T, P \xrightarrow{\text{compression isotherme}} EF \text{ liquide } T, P'$

→ Si $T < T_C$ trois étapes



→ Si $T > T_C$

Ainsi pour $P > P_C$ ou $T > T_C$, il existe un état fluide, il n'est pas possible de préciser s'il s'agit d'un état liquide ou vapeur. Nous admettrons que dans ce domaine les propriétés du liquide et de la vapeur sont identiques, entre autres la masse volumique est la même ce qui explique l'inexistence d'interface.

- Conclusion pour $T < T_c$

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

→ Si $P < P_{\text{sat}}(T)$,

→ Si $P > P_{\text{sat}}(T)$,

→ Si $P = P_{\text{sat}}(T)$,

VI.4. Variables d'état d'un système diphasé

On considère un système constitué d'un corps pur en équilibre sous deux phases φ_1 et φ_2 .

Le problème est de savoir combien il faut indiquer de variables pour décrire l'état de ce système.

- Titre massique : $w_1 = \frac{m_1}{m_1+m_2}$ et $w_2 = \frac{m_2}{m_1+m_2}$

Avec m_1 la masse de corps pur sous la phase φ_1 et m_2 la masse de corps pur sous la phase φ_2

Remarque

- Titre molaire (ou fraction molaire): $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$ et $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$

Avec n_1 le nombre de moles de corps pur sous la phase φ_1 et n_2 le nombre de moles de corps pur sous la phase φ_2 .

Remarque

VI.5. Diagramme de Clapeyron

VI.5.1. Isothermes d'Andrews

Système : fluide

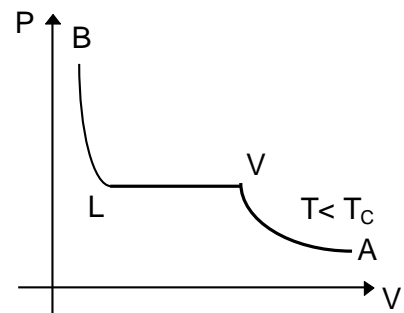
Transformation : compression isotherme à $T < T_c$.

Observations :

→

→

→



- On trace ainsi un certain nombre d'isothermes pour $T < T_c$.

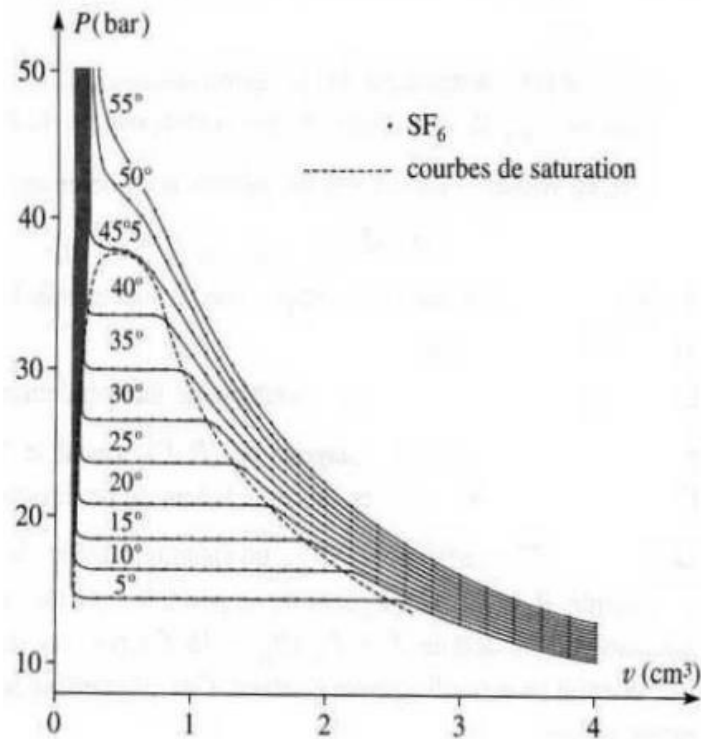
On observe une diminution du palier VL au fur et à mesure que T se rapproche de T_c .

- $T > T_c$ il y a un état fluide on n'observe plus de palier.

- $T = T_c$: Les points V et L se rejoignent au point C, point critique.

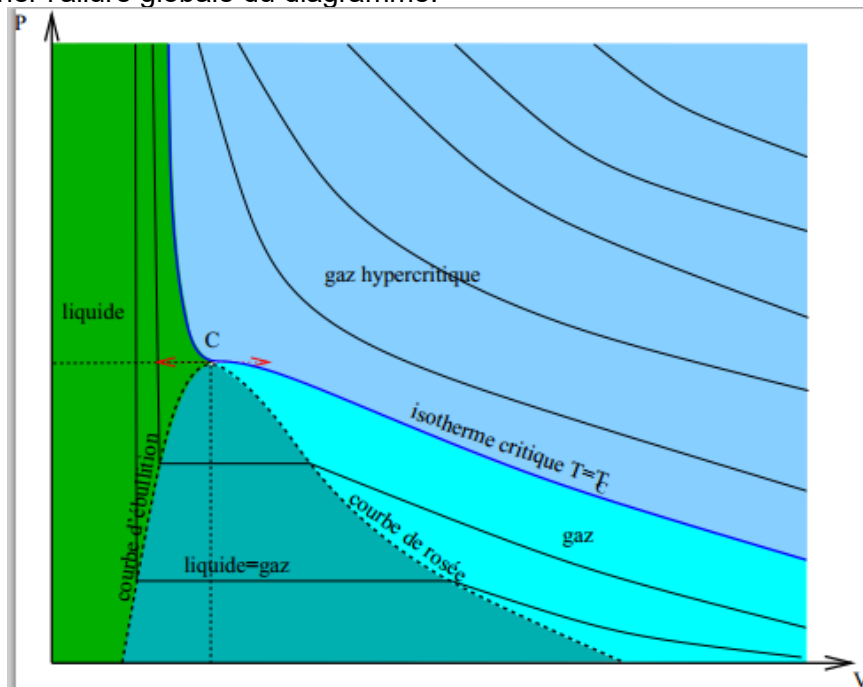
L'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale en C:

On peut alors tracer expérimentalement un réseau d'isothermes pour le SF_6 . Chaque fois que l'on trouve un palier pour le diagramme de Clapeyron, observe un équilibre liquide vapeur pour le SF_6 . L'ensemble de ces isothermes s'appelle isotherme d'Andrews.



VI.5.2. Diagramme global

On peut alors donner l'allure globale du diagramme.



L'ensemble des points L (présence d'une seule bulle de vapeur) s'appelle la courbe d'ébullition.
L'ensemble des points V (présence d'une seule goutte de liquide) s'appelle la courbe de rosée.
L'ensemble des deux courbes s'appelle la courbe de saturation.

VI.5.3. Titre d'un mélange liquide vapeur

- A P et T données un segment LV indique toutes les répartitions possibles entre liquide et vapeur.
- En L : une goutte de vapeur $\Rightarrow v_L$ volume massique du liquide dans l'état P, T (si le diagramme est tracé pour l'unité de masse de corps pur, v_L volume molaire si le diagramme est tracé pour une mole)
- En V : une goutte de liquide $\Rightarrow v_V$ volume massique de la vapeur dans l'état P, T (si le diagramme est tracé pour l'unité de masse de corps pur, v_V volume molaire si le diagramme est tracé pour une mole).

- En M : point quelconque du palier Liquide Vapeur

VI.6. Stockage des fluides

On cherche à stocker (donc à conserver) un fluide, à une température T . Lorsque le fluide se présente «habituellement» à l'état gazeux, on veut en stocker la plus grande quantité possible dans un volume le plus faible possible.

Quelques valeurs caractéristiques pour certains corps purs :

	Propane C_3H_8	Butane C_4H_{10}	« neige » carbonique CO_2	Dioxygène O_2	Diazote N_2	Dihydrogène H_2	Hélium He
Température critique $T_c(K)$	370	425	304	155	126	33	5,2
Pression critique p_c (bar)	42,4	37,8	73,6	50,6	33,9	12,9	2,27
Température d'ébullition T_{eb} à 1 bar (K)	231	273	195 Sublimation	90,2	77,3	20,3	4,21

1^{er} cas : On veut stocker un fluide dont la température critique T_c est inférieure à la température de stockage T .

C'est le cas de la conservation de O_2 , N_2 , H_2 .

Si l'on veut disposer d'une grande quantité de gaz, il faut stocker sous pression le fluide hypercritique dans une solide bouteille métallique. On fait sortir le fluide suivant les besoins par un détendeur, grâce auquel il se transforme en gaz à température et pression ambiante.

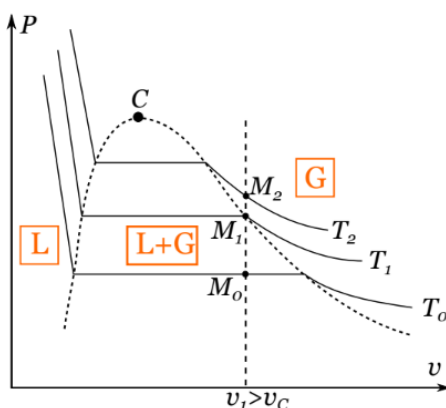
Dans la mesure où il n'y a pas de changement d'état (entre le fluide hypercritique et le gaz), les effets thermiques sont faibles et se limitent au refroidissement caractéristique d'une détente.

2^{ème} cas : On veut stocker un fluide dont la température critique T_c est supérieure à la température de stockage T .

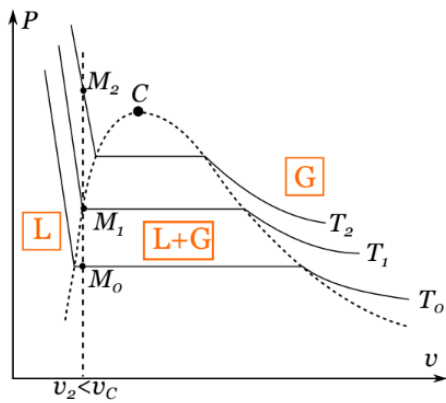
C'est le cas de la conservation du propane et du butane, couramment utilisés comme carburants.

Pour avoir une grande quantité on a intérêt à stocker ces fluides sous pression élevée et sous forme de liquide en équilibre avec sa vapeur. Cependant, en cas d'échauffement accidentel de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant ($v = V/m = \text{cst}$), donc le long d'une verticale sur le diagramme de Clapeyron.

La question est alors comment choisir le titre massique pour limiter les risques d'explosion en cas d'incendie ?



Dans ce cas, le titre en vapeur est important. Lorsque la température augmente, le titre en vapeur augmente progressivement jusqu'en M_1 , où le fluide se retrouve intégralement sous forme vapeur. Si la température augmente encore, on voit que l'augmentation de pression résultante reste modérée, car le système est gazeux.



Dans ce cas, le titre en vapeur est faible. Lorsque la température augmente, le titre en vapeur diminue progressivement jusqu'en M_1 , où le fluide se retrouve intégralement sous forme liquide. Si la température augmente encore, on voit que l'augmentation de pression résultante est très importante, ce qui risque de faire exploser le récipient. Ce résultat est lié à la forte pente des isothermes du côté du liquide.

Conclusion : Pour éviter le risque d'explosion, le volume massique du fluide stocké à $T < T_C$ doit être supérieur au volume massique critique (c'est-à-dire qu'il faut que le point de stockage se trouve à droite du point critique).

<u>I. Présentation</u>	<u>1</u>
I.1. Historique	1
I.2. Echelles microscopiques et échelles macroscopiques	1
<u>II. Notion de système thermodynamique.</u>	<u>1</u>
II.1. Définitions.....	1
II.2. Différents types de systèmes.....	1
II.3. Paramètres d'état d'un système.....	2
II.3.1. La température : le principe « 0 »	2
II.3.2. La pression	3
II.3.3. Généralité	3
II.4. Phase d'un système et équation d'état	3
<u>III. Equilibre thermodynamique d'un système</u>	<u>4</u>
III.1. Système en équilibre	4
III.2. Différents types d'équilibres.....	4
<u>IV. Exemples d'équation d'état</u>	<u>5</u>
IV.1. Equation d'état du gaz parfait	5
IV.2. Validité du modèle du gaz parfait.....	6
IV.3. Phase condensée, liquide ou solide	7
<u>V. Energie interne et capacité thermique à volume constant</u>	<u>7</u>
V.1. Energie interne	7
V.2. Capacité calorifique ou thermique à volume constant	7
V.3. Cas du gaz parfait	8
V.4. Cas d'une phase condensée	9
<u>VI. Corps pur diphasé en équilibre</u>	<u>9</u>
VI.1. Changement d'état (rappels)	9
VI.2. Diagramme de phases (P,T).....	9
VI.3. Equilibre liquide vapeur	10
VI.4. Variables d'état d'un système diphasé.....	11
VI.5. Diagramme de Clapeyron.....	11
VI.5.1. Isothermes d'Andrews.....	11
VI.5.2. Diagramme global	12
VI.5.3. Titre d'un mélange liquide vapeur	12
VI.6. Stockage des fluides	13

IDÉES DE PHYSIQUE

Les chauffeuses chimiques

La solidification retardée d'un liquide offre un moyen de stocker de la chaleur et de la restituer au moment voulu.

Jean-Michel COURTY et Édouard KIERLIK

La neige tombe, les mains commencent à s'engourdir et le refuge est encore loin. Le randonneur sort alors de son sac à dos une pochette en plastique, remplie d'un liquide transparent, et appuie sur un petit disque métallique placé à l'intérieur : le liquide commence à se solidifier tout en dégageant une douce chaleur. Le nom de « chauffeuse chimique » donné à ce dispositif évoque une réaction chimique. Pourtant, son fonctionnement met en jeu un phénomène purement physique – la surfusion –, qui permet de stocker de l'énergie sous forme thermique et de la restituer quand on le souhaite.

Stocker de la chaleur dans un mur

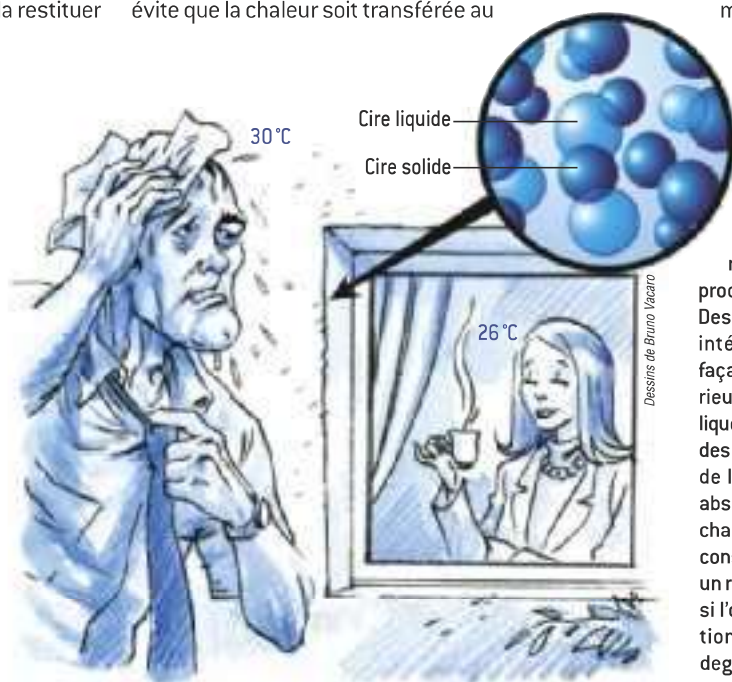
Lors d'un changement de phase, par exemple la fusion d'un solide en liquide, la température reste constante, mais des quantités considérables d'énergie sont mises en jeu. Ainsi, la chaleur latente de fusion de la glace, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour faire fondre (à 0 °C) un kilogramme de glace, représente près de 0,1 kilowattheure, soit assez pour porter à ébullition un litre d'eau initialement à tempé-

ture ambiante. La fusion est une transformation réversible : toute la chaleur cédée au matériau pour le faire fondre est restituée lors de la solidification. Il s'agit donc là d'une forme de stockage d'énergie bien adaptée lorsqu'on a affaire à des comportements thermiques cycliques.

La Société BASF commercialise ainsi *Micronal*, une cire enrobée dans des microcapsules de polymère que l'on peut incorporer dans des matériaux de construction. Quand sa température atteint 26 °C, la cire fond jusqu'à se liquéfier et absorbe de la chaleur à température constante, ce qui évite que la chaleur soit transférée au

bâtiment (voir la figure 1). L'été, on peut ainsi avoir trois à quatre degrés de moins par rapport à un bâtiment ordinaire. La nuit, il suffit que la température extérieure passe sous les 26 °C pour que la cire recristallise et soit prête pour une nouvelle journée.

Dans certaines conditions, il arrive que, porté à une température inférieure à celle de solidification, le liquide... reste liquide : ce phénomène de retard à la solidification est aussi nommé surfusion. On en a un exemple avec les pluies verglaçantes. Alors qu'il fait moins de 0 °C, les gouttelettes d'eau demeurent liquides, jusqu'au moment de l'impact sur le sol glacé où elles se transforment instantanément en glace. De tels retards sont en



1. UNE CIRE qui se liquéfie à 26 °C est à la base de matériaux de construction procurant du confort thermique. Des microcapsules de cire sont intégrées aux matériaux de la façade. Si la température extérieure dépasse 26 °C, la cire se liquéfie dans une partie au moins des microcapsules. La transition de l'état solide à l'état liquide absorbe une quantité notable de chaleur et se fait à température constante. On peut ainsi amortir un réchauffement temporaire et, si l'on compare à une construction usuelle, gagner quelques degrés de fraîcheur.

général des nuisances dans les applications, car, le plus souvent, le changement de phase a lieu de façon intempestive. L'eau pure peut ainsi rester liquide jusqu'à -39°C , mais le moindre contact avec un corps solide la fait geler.

Ce phénomène peut cependant être retourné à notre avantage s'il est contrôlé. On se débarrasse alors de la contrainte physique qui impose qu'à pression donnée, le changement d'état ait lieu à une température bien précise. Certains matériaux sont particulièrement adaptés. On sait depuis plus d'un siècle qu'une solution d'acétate de sodium (CH_3COONa) reste liquide bien au-dessous de la température de solidification (54°C pour une solution à 20 pour cent) si on la prépare dans un récipient propre et si on la refroidit lentement. C'est cette propriété qu'exploitent les chauffeuses chimiques, avec lesquelles on traite les hypothermies, atténue les douleurs musculaires, réchauffe des boissons, etc.

Une solidification retardée

Une chauffeuse est constituée d'une enveloppe souple de plastique qui contient une solution aqueuse à 20 pour cent d'acétate de sodium. En appuyant sur une pastille métallique placée à l'intérieur, on déclenche la solidification de la solution, ce qui libère de l'ordre de 40 kilojoules (de quoi faire gagner 20 degrés à un demi-litre d'eau). La solidification s'amorce à partir de la pastille et restitue l'énergie qu'il a fallu fournir au matériau pour le faire fondre. Localement, la solution s'échauffe jusqu'à la température normale de solidification (54°C) et, au bout de quelques secondes, il s'est formé une structure solide poreuse contenant encore du liquide. Ce liquide se solidifie ensuite progressivement à mesure que la chauffeuse cède de la chaleur à l'extérieur.

Après utilisation, on peut régénérer la chauffeuse en faisant fondre le solide obtenu, par exemple dans un bain d'eau bouillante. On laisse alors le matériau doucement refroidir : sans perturbation exté-

rieure, il peut rester liquide jusqu'à une température de -120°C !

Comment s'explique un tel retard à la solidification ? La réponse réside dans les mécanismes de croissance des solides à l'échelle moléculaire. Grâce à leurs collisions, les molécules forment des agrégats qui peuvent croître ou au contraire fondre en taille au cours du temps. Au-dessus de la température de solidification, il ne se forme aucun agrégat ayant la structure du solide. Au-dessous, il s'en forme, mais ceux-ci disparaissent s'ils ne dépassent pas une taille critique, au-delà de laquelle ils continuent à croître indéfiniment. Si la température n'est pas assez basse, aucun germe de solide n'atteint la taille critique et le matériau reste liquide. En revanche, si l'on ajoute un agrégat solide assez gros dans le fluide, ce dernier se solidifie immédiatement.



Des germes solides éjectés

Pour provoquer de façon certaine la solidification, il faut donc favoriser la création d'un germe. Pour ce faire, le plus simple est de perturber le milieu en y créant une surpression. Avec de l'eau surfondue, il suffit de frotter un agitateur : les ondes sonores du grincement suffisent à déclencher la solidification. Avec l'acétate de sodium cependant, rien n'y fait (il faudrait une surpression de l'ordre de 5 000 atmosphères à 20°C) ; tant mieux, car cela permet de stocker des chauffeuses sans craindre que leur liquide cristallise au moindre choc ou bruit.

Comment alors déclencher la solidification de l'acétate de sodium ? La solution

2. LA CHAUFFERETTE CONTIENT une solution d'acétate de sodium en surfusion (c'est-à-dire un liquide plus froid que sa température nominale de solidification, qui est de 54°C) et un disque métallique incurvé gravé de petites marques. Les craquelures du disque contiennent de petits morceaux solides d'acétate de sodium, qui constituent des germes de solidification (*en haut*). En appuyant sur le disque, celui-ci se déforme et des germes sont éjectés dans le liquide environnant (*au milieu*). Le liquide se solidifie alors à partir des germes ; cette solidification retardée dégage de la chaleur (*en bas*).

LES AUTEURS



Jean-Michel COURTY
et Édouard KIERLIK
sont professeurs de physique
à l'Université Pierre
et Marie Curie, à Paris.

✓ BIBLIOGRAPHIE

M. A. Rogerson et S. S. S. Cardoso,
*Solidification in heat packs -
I. Nucleation rate ; II. Role of
cavitation ; III. Metallic Trigger*,
*American Institute of Chemical
Engineers Journal*, vol. 49,
pp. 505-529, 2003.

réside dans le petit disque métallique incurvé placé dans la chaufferette. Ce n'est pas le clic brutal, créé en appuyant dessus, qui provoque la solidification.

L'explication est ailleurs. Le disque, de deux centimètres de diamètre, est flexible et gravé de nombreuses indentations. Dans les craquelures microscopiques de sa surface, des germes solides d'acétate de sodium peuvent se loger. Comme l'ouverture de ces craquelures est très petite, le contact des germes avec le liquide est limité et n'induit pas sa solidification. Parfois, la taille du germe entier dépasse la valeur critique. Or une déformation du disque a pour effet d'éjecter dans la solution de nombreux germes, dont certains sont alors assez grands pour amorcer la solidification [voir la figure 2].

Par ailleurs, au fond d'une craquelure, les conditions sont telles que le germe solide reste stable, même à température élevée. Par conséquent, lors de la régénération de la chaufferette, il reste toujours de l'acétate de sodium solide au fond des interstices. Si on élimine tout germe solide, par exemple en lavant avec soin le disque, celui-ci est désactivé : sa flexion ne provoque plus de solidification. Si, ensuite, on solidifie la chaufferette par un autre moyen, le disque est réactivé, car de nouveaux germes apparaissent au sein des interstices. Les chauffelettes chimiques sont ainsi des dispositifs robustes : d'une part, leur liquide est insensible aux perturbations mécaniques et ne se solidifie que lorsqu'on y ajoute des germes ; d'autre part, cet ajout est facile à contrôler. ■

LES NOUVEAUTÉS DE SCIENCE



Cerveau & Psycho

Comment naît la nimeur
et quels sont ses rouages ?
Qu'est-ce qu'un beau visage ?
L'anorexie est-elle
une addiction à la faim ?
Psychologues et neurobiologistes
vous proposent des réponses.



Les génies de la science

Fondateur de la neurologie,
« Napoléon des névroses »,
Jean-Martin Charcot suscita
autant de louanges
que de polémiques. Reconnaissez
ce médecin du 19^e siècle
qui inspira les écrivains
de son temps, de Zola à Tolstoï.



Les Dossiers Pour la Science

Dans l'imaginaire collectif,
les Gaulois sont barbares.
Et si leur civilisation avait
été sous-estimée ?
L'archéologie moderne
nous fait remonter
de 2 500 ans dans
notre passé.



Le nouveau livre de Jean-Paul Delahaye

Un paradoxe est une provocation,
qui oblige à revoir ses habitudes
de pensée.
Jean-Paul Delahaye propose
50 paradoxes, 50 défis à l'esprit.
À vous de les résoudre !
Bien sûr, l'auteur vous donne
la solution – souvent très simple !

Vapeurs sous pression

La température d'ébullition d'un liquide dépend de la pression.

Une propriété à l'œuvre tant dans les autocuiseurs que dans les geysers.

Dans un autocuiseur, l'eau sous pression bout à plus de 120 °C. Pourquoi n'atteint-on pas une telle température à la pression atmosphérique ? Comme nous le verrons, les effets de la pression sur la température d'ébullition de l'eau expliquent l'intérêt des autocuiseurs, mais aussi le beau spectacle des geysers. Cela suppose d'abord de comprendre l'équilibre entre un liquide et sa vapeur.

Pour ce faire, il faut se placer à l'échelle microscopique. Considérons de l'eau liquide placée en petite quantité dans un récipient où l'on a fait le vide. En raison des forces de cohésion entre les molécules d'eau, le liquide garde son volume et l'essentiel du récipient est vide. Au sein du liquide, les molécules d'eau sont agitées de mouvements d'autant plus rapides que la température est élevée. Même à basse température, certaines molécules ont des vitesses suffisantes pour vaincre les forces intermoléculaires. Lorsque ces molécules sont au voisinage de la surface, elles s'extraient du liquide. Peu à peu, le récipient s'empli ainsi de vapeur.

Lorsque les molécules évaporées viennent frapper le liquide, il arrive qu'elles cèdent à ce dernier une partie de leur énergie : elles ne sont alors plus assez rapides pour s'éloigner de la surface et retournent dans le liquide. C'est la condensation, le processus inverse de l'évaporation. À température donnée, le nombre moyen de molécules qui quittent le liquide à chaque instant est toujours le même ;

en revanche, le nombre de molécules qui se condensent est proportionnel au nombre de molécules qui viennent frapper la surface, et donc à la pression de la vapeur.

Pour une valeur bien précise de la pression, la « pression de vapeur saturante », évaporation et condensation se compensent. Le nombre de molécules dans chaque phase est en moyenne constant. Quand la pression de la vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante, du liquide s'évapore ; quand elle lui est supérieure, de la vapeur se condense. Le nombre de molécules susceptibles de quitter le liquide augmente rapidement avec la température. Il en est donc de même de la pression de vapeur saturante. Celle-ci vaut une atmosphère pour de l'eau à 100 °C, mais dépasse 15 atmosphères pour 200 °C et ne vaut qu'un quarantième d'atmosphère à 21 °C. C'est pourquoi de l'eau chauffée dans une casserole non couverte bout à 100 °C, c'est-à-dire juste quand la pression de vapeur saturante est égale à la pression atmosphérique.

Ébullition : 100 °C à l'air libre...

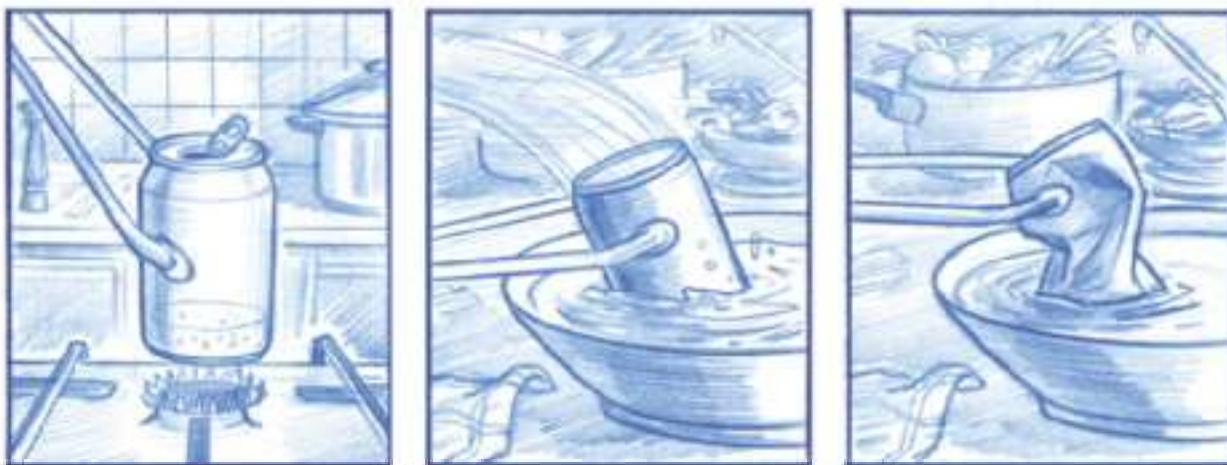
Dans un récipient d'eau qu'on chauffe, que se passe-t-il lorsque naît, sur une paroi en général, une petite bulle de vapeur ? La pression dans cette bulle est égale à la pression de vapeur saturante. Par conséquent, si la température est inférieure à 100 °C, cette pression est inférieure à une atmosphère, la pression de l'eau. La bulle se contracte et disparaît. À 100 °C, un équilibre est possible et la petite bulle, devenue stable, s'élève jusqu'à crever en surface en libérant toute sa vapeur : c'est l'ébullition.

En revanche, à plus de 100 °C, la bulle grossit vite, car sa pression interne dépasse celle de l'eau. Cette situation se produit parfois dans un four à micro-ondes, où le chauffage a lieu dans tout le volume du liquide. Au centre du récipient, l'eau ne trouve pas le germe ou l'impureté qui lui permettrait de former une bulle, et la température peut y dépasser 100 °C de plusieurs degrés. Mais le moindre choc apporte l'énergie nécessaire à la naissance d'une bulle, qui enfle alors rapidement et entraîne des projections d'eau bouillante.

1. Dans un autocuiseur, la soupape maintient la pression de la vapeur d'eau, donc celle du liquide, à moins de deux atmosphères. Cette valeur correspond à la « pression de vapeur saturante » de l'eau à 121 °C. Au-dessous de cette température, les éventuelles bulles de vapeur d'eau disparaissent, car leur pression interne est inférieure aux deux atmosphères qu'elles subissent. À 121 °C, la pression interne des bulles atteint deux atmosphères et les bulles subsistent : c'est l'ébullition.



Dessins de Bruno Vézina



2. Un peu d'eau chauffée dans une canette jusqu'à ébullition permet de chasser l'air et de le remplacer par de la vapeur. Si l'on renverse rapidement la canette sur une bassine d'eau froide, la vapeur se

condense. Cela provoque une dépression, et la canette s'écrase. Le même effet de dépression explique pourquoi on ne peut pas ouvrir un autocuiseur refroidi sans avoir d'abord libéré la soupape.

Une illustration spectaculaire de l'ébullition est le geyser qui, comme l'*Old Faithful*, l'une des principales attractions du parc américain de Yellowstone, souffle un jet de vapeur à intervalles réguliers. Dans ces terres volcaniques, l'eau des profondeurs se rassemble dans des puits où elle s'échauffe. Au fond de ces puits, la pression hydrostatique, due à la colonne d'eau qui les surmonte, est bien supérieure à une atmosphère. Il ne s'y forme donc pas de bulles à 100 °C, et l'eau peut atteindre les 300 °C.

Régulièrement, quelques bulles de gaz carbonique apparaissent dans la colonne d'eau. En remontant, ces bulles gonflent et finissent par occuper un volume important. Le conduit est alors partiellement vidé de son liquide, et la pression au fond devient inférieure à ce qu'elle était lorsque le conduit était plein. Dans ce cas, les bulles naissantes de vapeur d'eau peuvent grossir et une réaction en chaîne s'enclenche : l'eau des profondeurs bout, libère plus de bulles, ce qui diminue encore la pression, etc. En surface, il ne reste plus qu'à admirer l'éruption de vapeur et de gouttelettes qui s'ensuit... et à attendre un nouveau cycle de remplissage des puits et d'échauffement-ébullition de leurs eaux.

... mais 121 °C en autocuiseur

Puisqu'il est difficile de dépasser les 100 °C à la pression atmosphérique, il faut davantage de pression si l'on veut de l'eau plus chaude. C'est le rôle d'un autocuiseur. Dans un tel récipient, la vapeur s'accumule grâce au couvercle hermétique et la pression à l'intérieur augmente. Lorsqu'elle atteint deux atmosphères, une soupape laisse s'échapper un peu de vapeur, afin que la pression reste constante. Très vite, l'autocuiseur ne contient plus (en sus des aliments !) que de la vapeur d'eau en équilibre avec le liquide, à 121 °C – la température pour laquelle la pression de vapeur saturante est égale à deux atmosphères. Comme

la vitesse des réactions chimiques de cuisson double à peu près tous les dix degrés au-delà de 100 °C, on divise ainsi par quatre les temps de cuisson !

La cuisson achevée, pour faire baisser la pression dans l'autocuiseur, on laisse celui-ci refroidir. On peut même accélérer son refroidissement en le plaçant sous un filet d'eau froide. Or si l'on pouvait regarder à l'intérieur, on constaterait que ce refroidissement active l'ébullition de l'eau ! Pourquoi ? Comme la vapeur se condense sur les parois froides, la pression chute brutalement à l'intérieur, ce qui permet aux bulles de vapeur de se former.

Une fois la température ambiante atteinte, il est difficile de retirer le couvercle sans ouvrir la soupape. Pourquoi ? À 21 °C, la pression à l'intérieur ne vaut plus qu'un quarantième d'atmosphère. Autrement dit, les forces atmosphériques qui appuient sur l'extérieur des parois ne sont pas contrebalancées par les forces de pression internes. C'est grâce à ses parois robustes que l'autocuiseur ne s'effondre pas sur lui-même. Une expérience simple montre ce qui se passerait si l'autocuiseur était moins résistant. On place un fond d'eau dans une canette de soda. On chauffe pour porter le liquide à ébullition et on attend quelques dizaines de secondes, le temps que la vapeur d'eau formée ait chassé tout l'air contenu dans la canette. On retourne alors celle-ci sur une bassine d'eau froide. Avant même que le liquide ait le temps de pénétrer, la vapeur d'eau se condense, la pression dans le récipient chute brutalement et la canette s'écrase sur elle-même.

Jean-Michel COURTY et **Édouard KIERLIK** sont professeurs de physique à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris.

E. HECHT, *Physique*, De Boek, 1998.

P. PAPON et J. LEBLOND, *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann, 1997.