

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. (Portion de matière sur laquelle on travaille)
- Milieu extérieur : Ce qui est en dehors de la surface et qui est susceptible d'interagir avec le système. (Le reste de l'univers)

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 (pas d'échange de matière).

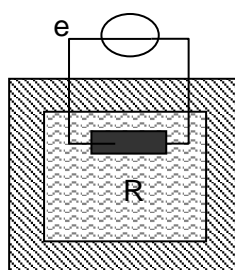
- **Système isolé** : système qui n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur. (Modèle idéal, en fait seul l'univers est isolé.)

Exemples :

Système ouvert : Un ballon percé perd de l'air, donc de la matière et de l'énergie.

Système fermé : Un ballon non percé, il n'y a qu'échange d'énergie.

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



Système	Extérieur	Echanges
Calorimètre + Eau	Résistance	Energie thermique
Calorimètre + Eau+ R	Générateur	Energie électrique
Calorimètre + Eau+R+ générateur	Air	Aucun

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.

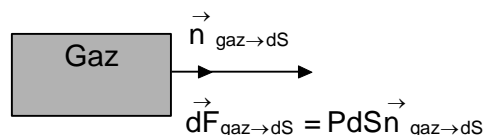
$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

- 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**. (Masse, pression, température, charge, potentiel électrique...)

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 (paramètres additifs).

Exemples: la masse, le volume, la charge électrique...

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

Exemples: la pression, la température...

Remarque: le rapport de 2 paramètres extensifs est un paramètre intensif.

Exemples : la concentration, la masse volumique.

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.

Tout système thermodynamique abandonné à lui-même tend vers un état d'équilibre.

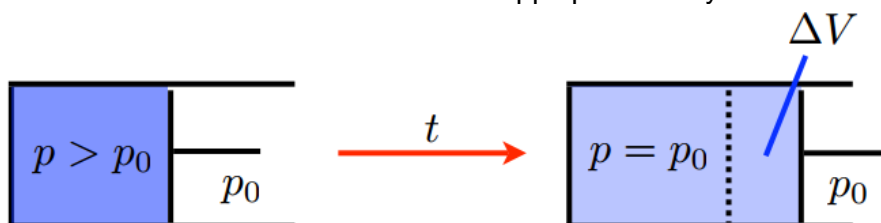
III.2. Différents types d'équilibres

- **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.

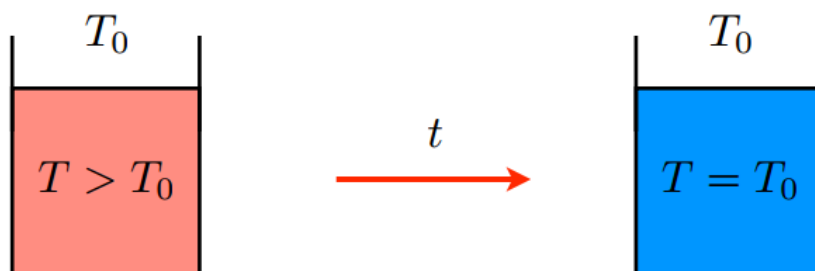
- **Avec l'extérieur** : la somme des forces extérieures appliquées au système est nulle.



- **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: On ne peut définir les variables d'état d'un système que si celui-ci est en équilibre interne, on peut alors parler de LA température de Σ , LA pression de Σ ...

IV. Exemples d'équation d'état

IV.1. Equation d'état du gaz parfait

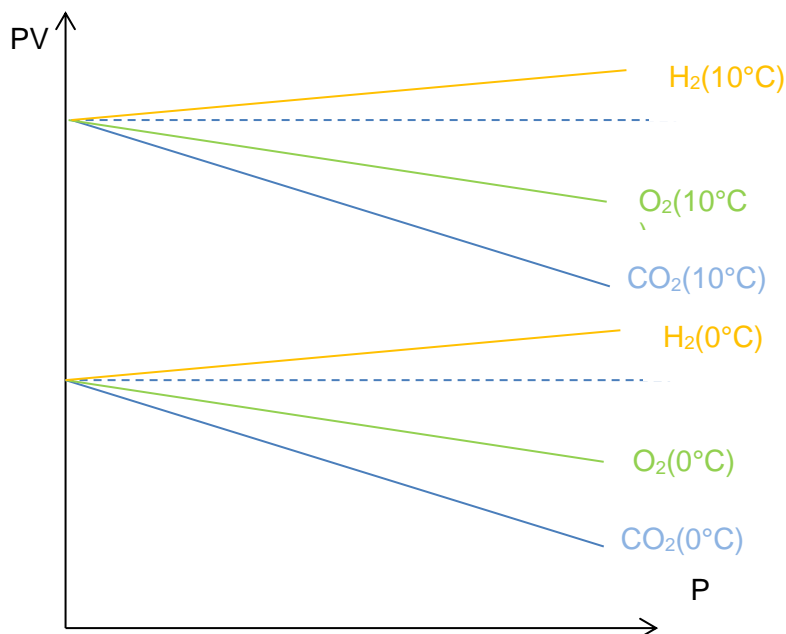
- Le modèle du gaz parfait

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

On constate expérimentalement que pour tous les gaz réels, à une température donnée, le produit PV d'un même nombre de molécules tend vers la même limite lorsque la pression tend vers 0.



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:

→ Les molécules du gaz parfait sont identiques à celles du gaz réel.

→ L'isotherme T du gaz parfait, en coordonnées d'Amagat, est une droite parallèle à l'axe des pressions passant par le point extrapolé de l'isotherme du gaz réel à $P = 0$.

Il en résulte que → pour T donnée le produit PV est une constante pour tout P

→ d'après la définition de la température absolue, le produit PV est proportionnel à T.

$$\text{Loi de Boyle-Mariotte } PV = rT$$

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 intensive

T : variable intensive

V : variable extensive

⇒ r variable extensive

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

⇒ $PV = nRT$ 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 $R = (101\,325 \times 22.414 \cdot 10^{-3}) / 273.15 = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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 .

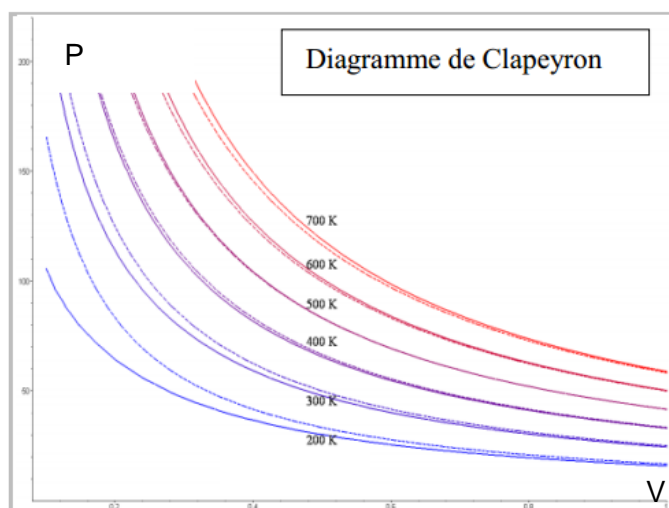
Dans un diagramme de Clapeyron une isotherme de gaz parfait est une branche d'hyperbole $P = RT_0 \cdot \frac{1}{V}$ (pour une mole de gaz)

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

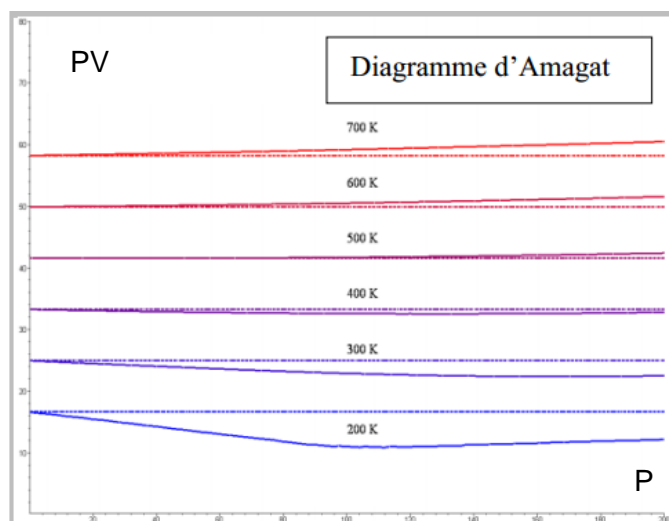
Dans un diagramme d'Amagat une isotherme de gaz parfait est une droite parallèle à l'axe des abscisses $PV = RT_0$ pour une mole.

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.



Nous constatons graphiquement que les écarts entre gaz de Van der Waals et gaz parfait sont toujours faibles aux basses pressions. En effet, le comportement des gaz réels tend vers celui du gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro. Les écarts dépendent aussi de la température.



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 : phase condensée peu compressible.
- Une augmentation de température n'a que très peu d'influence sur son volume : phase condensée peu dilatable.

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:

- Le mouvement désordonné des particules dû à l'agitation thermique
- Interactions entre les molécules du système
- Interactions entre les atomes dans les molécules
- Interactions électroniques et nucléiques dans l'atome
- ...

- 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.

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

- $[U] = [E_{\text{Cm}}] = [E_{\text{Pint}}] = M [v^2] = [RT] = [PV]$

U s'exprime en J (joules) dans le système d'unités internationales.

- U est une variable extensive, elle est proportionnelle à la quantité de matière d'un échantillon de corps pur.

- U est une variable additive, si le système est constitué de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 alors :

$$U_{\Sigma_1 + \Sigma_2} = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}.$$

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 extensive : $\frac{\text{extensive}}{\text{intensive}}$.

- $[C_v] = \frac{[U]}{[T]} = [R]$, C_v s'exprime en $J K^{-1}$.

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

→ Capacité calorifique molaire à volume constant : $c_{VM} = \frac{C_v}{n} (J K^{-1} \text{ mol}^{-1})$

→ Capacité calorifique massique à volume constant : $c_v = \frac{C_v}{M} (J K^{-1} \text{ kg}^{-1})$

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

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_{vM} dT$$

Attention C_v peut dépendre de la température.

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 évoluée de dT au cours d'une transformation il subit alors une variation d'énergie interne : $dU = \frac{3}{2} nRdT$

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 on a $U_m(T) = c_{vM}T + \text{constante}$

Ainsi si un gaz parfait voit sa température évoluée de $\Delta T = T_2 - T_1$ au cours d'une transformation il subit alors une variation d'énergie interne : $\Delta U = n\Delta U_m = U_2 - U_1 = n c_{vM} \Delta T = n c_{vM} (T_2 - T_1)$

- Résultats expérimentaux pour le dihydrogène

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

$$T < 60 \text{ K} \quad c_{vM} = \frac{3}{2} R$$

$$60 < T < 7\,000 \text{ K} \quad c_{vM} = \frac{5}{2} R$$

$$T > 7\,000 \text{ K} \quad c_{vM} = \frac{7}{2} R$$

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 un 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 : $\Delta U = n\Delta U_m = U_2 - U_1 = nc_{VM} \Delta T = nc_{VM}(T_2 - T_1)$

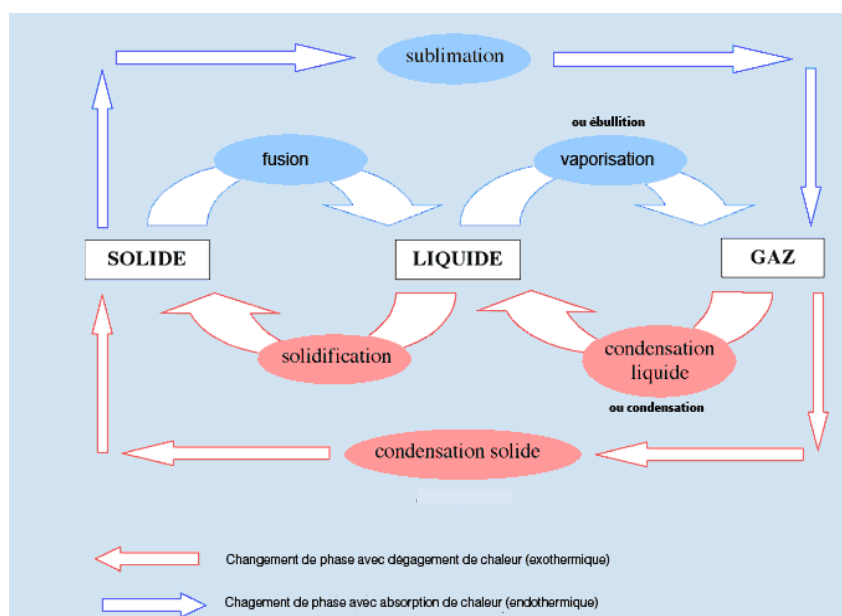
VI. Corps pur diphasé en équilibre

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.

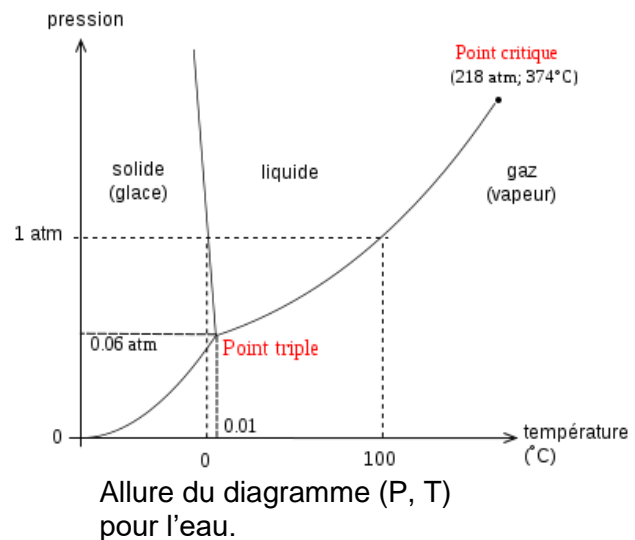
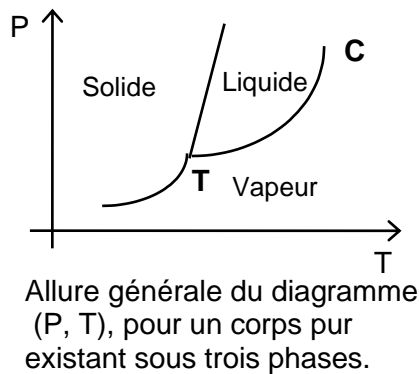
- On appelle **changement d'état** ou **transition de phase** toute évolution conduisant tout ou une partie d'un système d'une phase à l'autre. C'est donc une transformation physique.



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

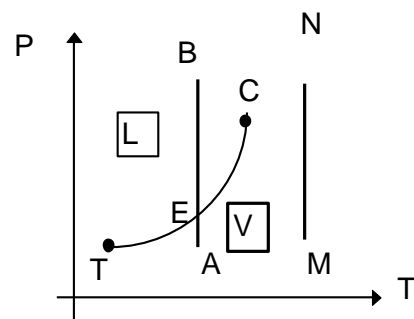
$P_A \rightarrow P_E$ compression isotherme du gaz

$P = P_E$ changement d'état

$P_E \rightarrow P_B$ compression isotherme du liquide

En E on observe deux phases séparées par une interface: il y a transition liquide vapeur.

→ Si $T > T_C$ il n'y a pas d'intersection entre la courbe d'évolution et la courbe d'équilibre liquide vapeur. Le système reste homogène, à aucun moment il n'y a coexistence de deux phases : M et N correspondent à une même phase : Etat fluide.



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 $P < P_{\text{sat}}(T)$, le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur, qualifiée de vapeur sèche.

→ Si $P > P_{\text{sat}}(T)$, le système à l'équilibre ne contient que du liquide.

→ Si $P = P_{\text{sat}}(T)$, le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur, qualifiée de vapeur saturante.

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.

Si on connaît la température on connaîtra la pression : $P = \mu(T)$. Inversement si on connaît la pression de la même manière on connaîtra la température.

Il ne manque plus qu'à connaître comment le système se répartit entre les deux phases.

On peut alors utiliser le titre massique ou le titre molaire.

- 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 pure sous la phase φ_1 et m_2 la masse de corps pure sous la phase φ_2

Remarque $w_1 + w_2 = 1$

- 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 pure sous la phase φ_1 et n_2 le nombre de moles de corps pure sous la phase φ_2 .

Remarque $x_1 + x_2 = 1$

VI.5. Diagramme de Clapeyron

VI.5.1. Isothermes d'Andrews

Système : fluide

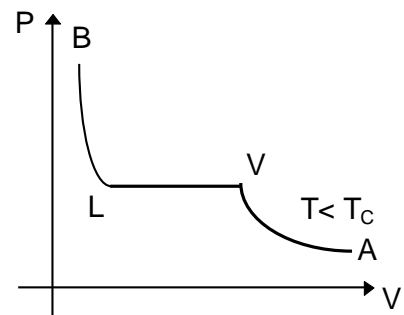
Transformation : compression isotherme à $T < T_c$.

Observations :

→ Le volume diminue la pression augmente, il y a une phase unique, le système est divariant → AV

→ Le volume diminue la pression reste constante, il y a deux phases, le système est monovariant → VL

→ Le volume diminue la pression augmente, il y a une phase unique, le système est divariant → LB



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

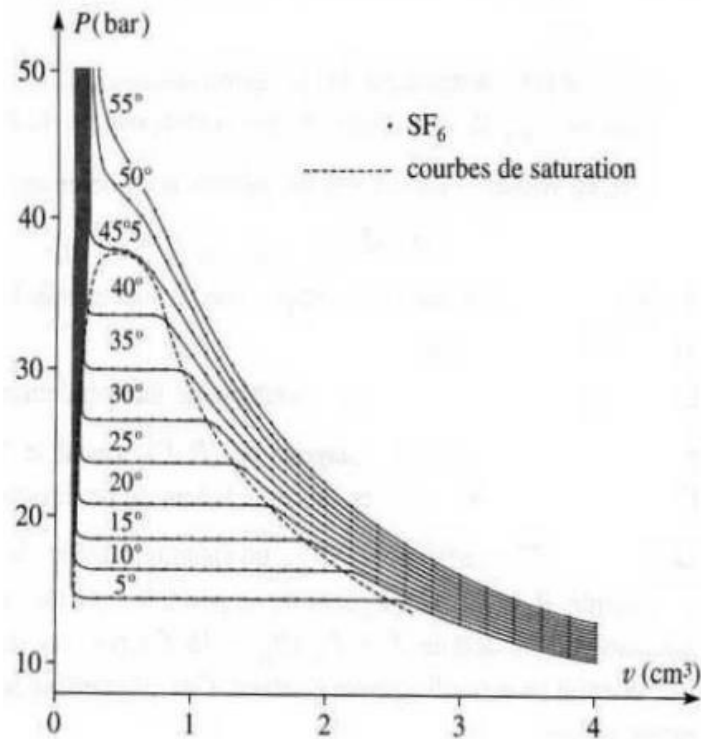
On observe une diminution du palier VL au fur et à mesure que T se rapproche de T_c .

- $T > T_c$ 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.

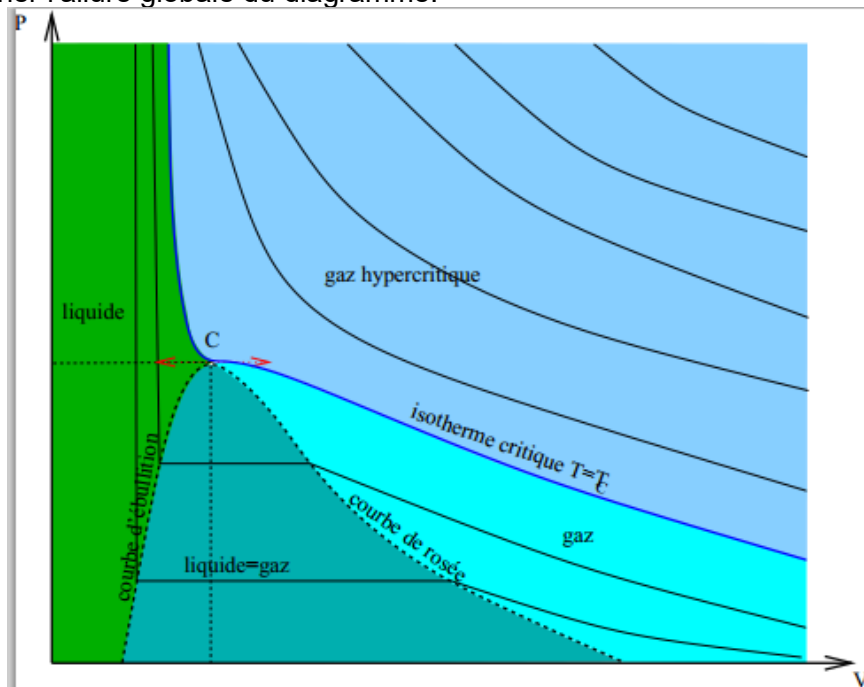
L'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale en C:

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 $\Rightarrow v = x_v v_v + x_L v_L$ le volume massique (ou molaire selon le diagramme) du système.

Soit x le titre en vapeur $\Rightarrow v = x v_v + (1-x) v_L$

$$\Rightarrow x = \frac{v - v_L}{v_v - v_L} = \frac{LM}{LV}$$

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.

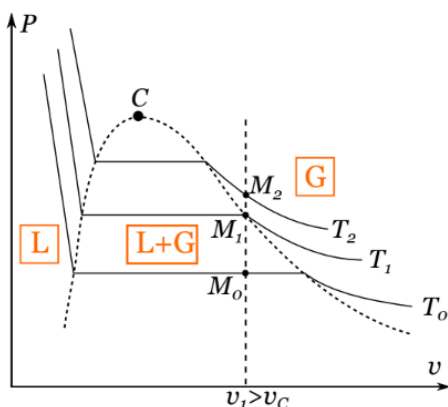
Dans la mesure où il n'y a pas de changement d'état (entre le fluide hypercritique et le gaz), les effets thermiques sont faibles et se limitent au refroidissement caractéristique d'une détente.

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

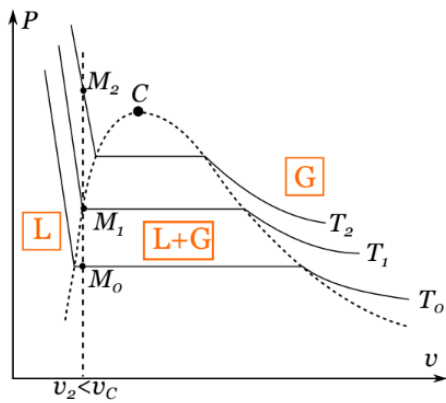
C'est le cas de la conservation du propane et du butane, couramment utilisés comme carburants.

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