

THERMODYNAMIQUE 1

INTRODUCTION

Table des matières

1 Définitions et ordres de grandeurs	2
1.1 Système thermodynamique	2
1.2 Echelle d'étude	2
1.3 Variables d'état	3
1.3.1 Définitions	3
1.3.2 Grandeurs extensives ou intensives	3
1.3.3 Etat d'équilibre	3
1.4 Pression cinétique	3
1.4.1 Mise en évidence	3
1.4.2 Origine microscopique	4
1.5 Température cinétique	4
1.5.1 Echelles de température	4
1.5.2 Vitesse quadratique moyenne	4
2 Modèle du gaz parfait	5
2.1 Modèle	5
2.1.1 Hypothèses	5
2.1.2 Equation d'état	5
2.2 Energie interne	5
2.2.1 Energies macroscopique et microscopique	5
2.2.2 Energie interne	6
2.2.3 Capacité calorifique	6
3 Autres modèles que le gaz parfait monoatomique	7
3.1 Phases condensées	7
3.1.1 Définition	7
3.1.2 Energie interne	7
3.2 Gaz parfaits polyatomiques	7
3.3 Gaz non parfaits	7
4 Changements d'états d'un corps pur	8
4.1 Approche expérimentale	8
4.2 Diagramme de phase	8
4.3 Diagramme de Clapeyron	9
4.3.1 Définitions	9
4.3.2 Composition du corps pur diphasé	10

L'invention de la machine à vapeur par James Watt en 1769 a été un élément déclencheur de la révolution industrielle : l'homme avait enfin accès à une source d'énergie mécanique non animale, à la demande (contrairement à l'hydraulique ou l'éolien déjà utilisé dans les moulins mais non mobiles).

En 1824 le physicien français Sadi Carnot publie un mémoire fondateur pour la thermodynamique, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. La thermodynamique est alors la science qui étudie les effets de la chaleur et des variations de température, et des machines qui permettent d'en récupérer de l'énergie mécanique.

Il s'agit d'un saut conceptuel gigantesque, puisque la chaleur est dorénavant vue comme une forme d'énergie que l'on peut convertir en énergie mécanique. Les physiciens vont alors travailler à améliorer sans cesse les machines thermiques afin d'augmenter leur rendement ou leur puissance. Parmi ceux-ci, Ludwig Boltzmann sera à l'origine d'une seconde révolution conceptuelle en donnant les principes de la physique statistique : les grandeurs thermodynamiques comme la température ou la pression, cruciales pour l'étude des machines thermiques, sont en réalité dues à une moyenne sur un nombre énorme de particules microscopiques.

1 Définitions et ordres de grandeurs

1.1 Système thermodynamique

Comme en mécanique, la première étape est de définir le système que l'on étudie.

Un **système thermodynamique** est caractérisé par sa frontière qui est une surface fermée : on considère tout ce qui est à l'intérieur de cette surface. Le nombre de particules d'un système thermodynamique est très grand.

Un système peut être :

- **fermé** si la frontière est matérielle et ne laisse pas passer de particules. Par exemple, si le système est l'air à l'intérieur d'une chambre à air ;
- **ouvert** si la frontière peut laisser passer des particules. Par exemple, si le système est la salle de classe.
- **isolé** si la frontière n'autorise aucun transfert, ni de particules, ni d'énergie. Par exemple, l'intérieur d'une bouteille thermos (dans une certaine mesure).

1.2 Echelle d'étude

On a vu que le nombre de particules d'un système thermodynamique est très grand, mais qu'est ce que cela signifie ?

Prenons un litre d'eau à l'état liquide, et calculons le nombre de molécules : $N = \frac{\rho V N_A}{M(H_2O)} \sim 10^{25}$. C'est donc très largement suffisant pour faire un traitement statistique, on a bien un système thermodynamique. De même, pour un litre d'air, on aura $N \sim 10^{22}$.

Diminuons la taille du système, et considérons maintenant un cube de 1 mm de côté. Le volume est donc divisé par 10^6 , mais on garde 10^{19} (eau) ou 10^{16} (air) particules, donc on a toujours un système thermodynamique.

A notre échelle, les systèmes considérés comportent toujours un grand nombre de particules, la matière apparaît comme continue. On parle d'échelle **macroscopique**.

Par contre, si on place à l'échelle des particules, par exemple un cube de 1 nm de côté. Le volume est encore divisé, ce coup-ci par 10^{18} , donc on trouve une dizaine de molécules d'eau (trop peu pour faire des statistiques), et environ 10^{-2} molécules d'air (c'est-à-dire, qu'il y a approximativement un cube sur 100 qui contiendra une particule, même si quelques uns peuvent en avoir plusieurs).

A l'échelle des particules, la matière présente un caractère discontinu. On parle d'échelle **microscopique**.

Si maintenant on se place entre les deux échelles, on va pouvoir considérer des systèmes bien plus petits que notre échelle macroscopique, mais contenant quand même un grand nombre de particules. Par exemple, pour un cube de côté $1 \mu\text{m}$, on compte 10^{10} molécules d'eau, et 10^7 molécules d'air.

Il est alors possible de définir des grandeurs thermodynamiques comme nous le verrons plus tard telle que la pression et la température. A cette échelle, ces grandeurs ne peuvent pas varier à l'échelle du système puisqu'il est trop petit.

Entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique se trouve une échelle **mésoscopique**, pour laquelle les systèmes contiennent un grand nombre de particules, ce qui permettra de définir des grandeurs thermodynamiques. Toutefois, ces systèmes sont suffisamment petits pour que ces grandeurs thermodynamiques soient constantes à l'échelle du système.

En thermodynamique, les systèmes étudiés sont de taille macroscopique ou mésoscopique.

1.3 Variables d'état

1.3.1 Définitions

On appelle **paramètre** ou **variable d'état** une grandeur (on peut la mesurer) macroscopique (à notre échelle) permettant de décrire l'état d'un système thermodynamique.

Exemple de variables d'état : pression, volume, température, nombre de particules, etc

On appelle **équation d'état** une équation reliant les différents paramètres d'état d'un système thermodynamique.

Par exemple, pour un gaz parfait, on verra que $PV = nRT$ en notant P la pression, V le volume, n la quantité de matière, R la constante des gaz parfaits et T la température.

1.3.2 Grandeurs extensives ou intensives

L'étude du système requiert l'utilisation et la mesure de plusieurs grandeurs.

Nous allons voir qu'il est très utile parmi celles-ci de distinguer deux types de grandeurs, selon qu'elles sont influencées par la taille du système ou non.

On appelle grandeur **extensive** une grandeur qui est pour le système entier la somme de ses valeurs pour chaque sous-système.

Par exemple, si on considère un système $S = S_1 \cup S_2$ composé de deux sous-systèmes, alors la masse du système est la somme des masses de chaque sous-système.

Exemples de grandeurs extensives : la masse, le volume, la quantité de matière, énergie, etc

On peut retenir que pour un système homogène, une grandeur extensive est proportionnelle au volume.

On appelle grandeur **intensive** une grandeur définie en un point du système, indépendante de la taille du système.

Exemples de grandeurs intensives : température, pression, masse volumique, indice optique, etc

Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive (exemple : masse volumique, concentration molaire).

Attention, il existe des grandeurs qui ne sont ni intensives ni extensives (par exemple le produit masse par volume).

On dispose alors d'un nouvel outil pour vérifier qu'une équation est juste après l'analyse dimensionnelle et la différence scalaire-vecteur : une grandeur extensive ne peut jamais être égale à une grandeur intensive.

1.3.3 Etat d'équilibre

Un système thermodynamique est à l'état d'équilibre lorsque ses variables d'état thermodynamiques sont constantes (homogènes et stationnaires) et qu'il n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur.

A l'échelle microscopique, il y a constamment mouvement des particules du système.

On distingue parfois l'équilibre thermique entre deux systèmes (ils sont à la même température, donc pas d'échange de chaleur) ou l'équilibre mécanique (pas de mouvement).

1.4 Pression cinétique

1.4.1 Mise en évidence

Une chambre à air de pneumatique de voiture est rempli par de l'air sous pression. Chaque pneumatique peut alors supporter un quart du poids de la voiture, donc les effets de la pression sont remarquables.

On remarque alors que la pression exerce une force sur la paroi du système, proportionnelle à la surface de la paroi considérée.

La pression correspond donc à une force exercée par unité de surface, et s'exprime en pascal ($\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$).

On utilise aussi les unités bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) et atmosphère ($1 \text{ atm} = 1013 \text{ hPa}$).

D'après la définition, on peut écrire $d\vec{F} = P d\vec{S}$ où P est la pression et $d\vec{F}$ est la force exercée sur l'élément de surface orientée $d\vec{S}$.

Dans le cas d'une surface plane d'aire S et de pression uniforme P , on écrit pour la force exercée par le système sur la paroi : $\vec{F}_{\text{système} \rightarrow \text{paroi}} = PS\vec{n}$, avec \vec{n} le vecteur normal à la surface, dirigé vers l'extérieur.

Application : quelle masse d'eau peut contenir un verre de rayon 5 cm rempli à ras bord sur lequel on pose un carton pour qu'on puisse le retourner sans que l'eau ne se déverse ?

Solution : On applique le PFD au carton, projeté le long de l'axe vertical ascendant, on a $P - Mg = 0$, donc $M = \frac{PS}{g} = \frac{\pi R^2 P}{g} \simeq 75 \text{ kg}!!!$

Mesure : Manomètre à ressort. Un piston est attaché à un ressort, alors à l'équilibre, on a en projetant le PFD le long de l'axe du piston $-k(l - l_0) + PS = 0$ donc $l = l_0 + \frac{PS}{k}$. On a donc une relation linéaire entre l et P et en graduant le piston, on peut lire la pression. Même principe pour d'autres manomètres, avec utilisation d'un potentiomètre par exemple.

1.4.2 Origine microscopique

Considérons une particule d'un système fluide, en mouvement incessant. A l'instant t_0 , elle entre en collision avec la paroi.

A $t = t_0 - dt$, juste avant la collision elle avait une vitesse \vec{v}_1 . A $t = t_0 + dt$, elle a une vitesse \vec{v}_2 . Sa quantité de mouvement a donc été modifiée, passant de $m\vec{v}_1$ à $m\vec{v}_2$: la paroi a exercé une force sur la particule.

Par la loi des actions réciproques, la particule a exercé une force sur la paroi. En prenant alors en compte toutes les particules composant le système, et vu leur nombre immense, la moyenne de toutes ces collisions correspond à une force, la force de pression.

1.5 Température cinétique

La température est la grandeur macroscopique mesurable correspondant à l'agitation microscopique des particules composant le système.

La température dépend de la distribution statistique des vitesses des particules.

Pour le système, à l'équilibre, on a $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_1^N \vec{v}_i = \vec{0}$, donc la moyenne n'est pas la bonne grandeur à considérer pour décrire l'agitation des molécules.

On regarde en fait l'énergie cinétique moyenne des particules, qui permet alors de définir la température.

Pour un gaz parfait monoatomique on va prendre $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$, en posant $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. K est le symbole du Kelvin, unité SI de la température.

1.5.1 Echelles de température

Le Kelvin est l'unité qu'il faut toujours utiliser en physique pour les températures. On a les correspondances suivantes :

- Celsius ou centigrade : $T(K) = T(^{\circ}) + 273,15$. En fait, à pression atmosphérique, l'eau gèle à 273,15 K et bout à 373,15 K.
- Fahrenheit : Fahrenheit a défini son échelle telle que le zéro corresponde à la température la plus froide relevée à Dantzig dans l'hiver 1708-1709, et le point le plus haut (96° F) au sang de cheval. Pas très reproductible, mais heureusement, 180° F de différence entre les points de fusion de la glace (32° F) et d'ébullition de l'eau (212° F), définition actuelle.

1.5.2 Vitesse quadratique moyenne

Pour un gaz parfait monoatomique de particules de masse m , $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$.

Or, $\langle E_c \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{1}{2}mu^2$ en définissant $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$ la vitesse quadratique moyenne.

On a alors pour un GP monoatomique $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$, en notant $R = k_B \mathcal{N}_A = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et M la masse molaire des particules considérées.

En utilisant cette formule pour du diazote de l'atmosphère à température ambiante on trouve :

$$u = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 300}{28}} \simeq 520 \text{ m.s}^{-1}.$$

La valeur est plutôt proche de 650 m/s, car le diazote n'est pas un gaz parfait monoatomique.

2 Modèle du gaz parfait

2.1 Modèle

2.1.1 Hypothèses

Le modèle du gaz parfait décrit un système composé de masses ponctuelles sans interactions à distance, soumises uniquement à des chocs élastiques entre elles, et entre elles et les parois du système. On suppose de plus qu'il n'y a pas de mouvement macroscopique $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$.

Cela revient à considérer les molécules comme des sphères dures de rayon nul. Est-ce réaliste ? On verra en confrontant les résultats théoriques aux mesures expérimentales. Si besoin, on enlèvera certaines de ces hypothèses pour avoir un modèle plus fidèle à la réalité. Mais en réalité, ce modèle marche bien pour des faibles pressions.

Attention, la condition d'absence de mouvement macroscopique $\vec{v} = \vec{0}$ ne veut pas dire que les particules sont immobiles. On parle de chaos moléculaires pour décrire cette agitation, et on a bien $\langle v \rangle \neq 0$.

On peut définir la **densité particulaire** qui correspond au nombre de particules par unité de volume (grandeur intensive) $n^* = \frac{dN}{dV}$. Dans le cas du gaz parfait, elle est homogène, donc $n^* = \frac{N}{V}$.

On distingue plusieurs cas de gaz parfaits, le plus simple (et celui qu'on va étudier) est le gaz parfait monoatomique, où chaque particule est un atome (par exemple dans le cas des gaz nobles comme He ou Ne), au contraire des gaz parfaits polyatomiques comme O_2 , N_2 ou H_2O .

2.1.2 Equation d'état

En physique statistique, on utilise la définition de la température cinétique et grâce aux hypothèses du gaz parfait, on peut démontrer une relation entre volume du système, température, pression et quantité de matière.

Cette relation est l'**équation d'état du gaz parfait** :

$$PV = nRT;$$

pour n moles de gaz occupant le volume V à la température T et la pression P .

R est la constante des gaz parfaits, $R = k_B N_A \simeq 8,314$ U.S.I

On peut en déduire que dans le cadre de ce modèle, une mole de gaz parfait occupe toujours le même volume si la température et la pression sont fixées, on parle de **volume molaire**. Pour les conditions standards $P = 1 \text{ atm} = 1013 \text{ hPa}$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$:

$$V_m = \frac{RT}{P} \simeq 24 \text{ L/mol.}$$

On peut vérifier la compatibilité avec la densité des gaz :

$$\rho_{\text{gaz}} = \frac{M}{V_m} \sim 1 \text{ g/L;}$$

ce qui correspond bien aux valeurs tabulées, qui sont 3 ordres de grandeurs plus petites que pour les phases condensées (liquides ou solides).

2.2 Energie interne

2.2.1 Energies macroscopique et microscopique

Considérons un système thermodynamique composé de N particules identiques. On peut introduire le centre de masse du système G tel que $\vec{OG} = \frac{1}{N} \sum_i \vec{OM}_i$, alors la vitesse du centre de masse est $v_G = \frac{1}{N} \sum_i \vec{v}_i = \langle \vec{v} \rangle$.

On peut alors écrire la vitesse de chaque particule i comme $\vec{v}_i = \vec{v}_g + \vec{v}_{i*}$ où \vec{v}_{i*} est la vitesse des particules dans le référentiel du centre de masse.

Dans le référentiel du centre de masse, le gaz est au repos, $\langle \vec{v}_{i*} \rangle = \vec{0}$ par définition.

Un simple calcul permet alors de montrer que l'énergie cinétique peut se décomposer en deux termes :

$$E_c = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{N}{2} m v_G^2 + \frac{1}{2} m \sum_i v_{i*}^2 = E_{c,e} + E_{c,i}.$$

On définit ainsi l'**énergie cinétique macroscopique, ou externe** $E_{c,e} = \frac{N}{2} m v_G^2$ et l'**énergie cinétique microscopique, ou interne** $E_{c,i} = \frac{1}{2} m \sum_i v_{i*}^2$.

De la même manière, on sépare les énergies potentielles en **énergie potentielle externe (ou macroscopique)**, due à toutes les forces extérieures appliquées au système thermodynamique, et **énergie potentielle interne (ou microscopique)** due aux interactions entre particules du système. On a alors $E_p = E_{p,e} + E_{p,i}$.

2.2.2 Energie interne

On peut alors définir l'énergie interne d'un système thermodynamique.

L'**énergie interne** d'un système thermodynamique est la somme de son énergie cinétique interne et de son énergie potentielle interne : $U = E_{c,i} + E_{p,i}$.

Comme attendu, l'énergie interne s'exprime en J. C'est une grandeur extensive.

Intérêt : la plupart du temps, le système thermodynamique étudié est au repos, donc $E_{c,e} = 0$, et reste dans la même position donc $E_{p,e} = cte$. En redéfinissant alors les origines des énergies potentielles, on peut choisir $E_{c,e} + E_{p,e} = 0$, et en conséquent, l'énergie mécanique totale du système est $E_m = U$. On peut alors appliquer la conservation de l'énergie mécanique et on en déduit alors que **dans le cas d'un système au repos et sans interactions extérieures l'énergie interne est conservée**.

Application au GPM :

Calculons l'énergie interne d'un GPM :

$$\begin{aligned} U &= E_{c,i} + E_{p,i} = E_{c,i} \quad [\text{pas d'interactions entre particules}] \\ &= \frac{1}{2} m \sum_i v_i^2 = N \langle E_c \rangle \\ &= N \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} n R T \end{aligned}$$

On remarque que $U = f(T)$ uniquement pour un GP, il s'agit de la **première loi de Joule**. On parle de **fonction d'état** (sa valeur ne dépend que de l'état du système, pas de la manière dont on est arrivé à cet état).

Application numérique : calculer l'énergie interne d'une mole de GPM à 300 K. Quelle est la vitesse d'une moto de masse 100 kg d'énergie cinétique équivalente ?

Solution : $U = \frac{3}{2} n R T \simeq 3,7 \text{ kJ}$ (ne dépend pas de la pression). Pour avoir la même énergie cinétique, une moto d'un quintal doit avoir une vitesse $v = \sqrt{2U/m_M} = 8 \text{ m/s} = 30 \text{ km/h}$.

On définit aussi :

- l'**énergie interne molaire**, qui est l'énergie interne d'une mole du système, $U_m = \frac{3}{2} R T = \frac{U}{n}$ (grandeur intensive) ;
- l'**énergie interne massique**, qui est l'énergie interne d'un kilogramme du système, $u = \frac{3}{2} \frac{R T}{M} = \frac{U}{m}$ (grandeur intensive).

Ces notations (X , X_m et x) sont à connaître pour différencier grandeurs, grandeurs molaires et grandeurs massiques car elles seront réutilisées fréquemment.

2.2.3 Capacité calorifique

La **capacité calorifique** d'un corps est la quantité d'énergie à apporter au système pour élever sa température de 1 K.

On s'intéresse dans ce chapitre à la capacité calorifique à volume constant, donc on supposera que le volume du système ne peut pas varier (donc le gaz est confiné dans un solide, par exemple, une cocotte minute). La capacité calorifique s'exprime en J/K.

Pour le GPM, la capacité calorifique à volume constant se calcule comme $C_v = U(T + 1K) - U(T) = \frac{3}{2} n R$.

On peut alors aussi calculer :

- la **capacité calorifique molaire à volume constant**, obtenue pour une mole de système : $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- la **capacité calorifique massique à volume constant**, obtenue pour un kilogramme de système : $c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

En réalité, la capacité calorifique s'exprime comme une dérivée $C_v = \frac{dU}{dT}$.

Dans le cas où C_v ne dépend pas de la température (comme dans le cas du GP), on peut alors intégrer la relation et on aura alors pour un changement de température ΔT du système $\Delta U = C_v \Delta T$.

3 Autres modèles que le gaz parfait monoatomique

3.1 Phases condensées

3.1.1 Définition

On appelle **phases condensées** les phases liquides et solides : il faut pour changer leur volume leur appliquer une force de pression bien plus grande que pour les gaz.

(La quantité qui mesure cette grandeur est la compressibilité définie comme $-\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$ et elle est plusieurs ordres de grandeurs plus petites pour les phases condensées que pour les gaz. Par exemple pour l'eau liquide $\chi_T \sim 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ alors que pour la vapeur d'eau $\chi_T \sim 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$.)

On s'intéressera dans cette partie aux phases condensées :

- **incompressibles** : le volume ne dépend pas de la pression ;
- **indilatables** : le volume ne dépend pas de la température.

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, le volume peut être considéré comme constant.

3.1.2 Energie interne

L'énergie interne est une **fonction d'état**, donc elle ne dépend que de l'état du système (à l'équilibre), lui même caractérisé par les variables d'état (P, V, T, n) , donc $U = f(P, V, T, n)$.

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, V et n sont des constantes, et on sait qu'il existe une équation d'état reliant les variables d'état, donc ici on peut écrire $P = g(T, V, n) = g(T)$.

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, l'énergie interne est une fonction uniquement de la température $U = f(T)$.

On peut donc définir la capacité calorifique du système $C = \frac{dU}{dT}$. On remarque expérimentalement que cette valeur ne dépend pas de la température, on peut donc écrire $\Delta U = C \Delta T$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.

3.2 Gaz parfaits polyatomiques

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que le cas de GPM. Dans de tels gaz, chaque molécule n'a que 3 degrés de libertés disponibles : les translations de l'espace.

En terme d'énergie interne, chaque degré de liberté est responsable d'une énergie interne $\frac{1}{2} k_B T$, donc pour le GPM, on trouve bien une énergie interne totale $U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$.

Dans le cas d'un gaz parfait diatomique (comme le dioxygène O_2 ou le diazote N_2), il y a plus de degrés de libertés disponibles, on aura donc $U \geq \frac{3}{2} n R T$ et $C_v \geq \frac{3}{2} n R$.

On remarque dans la figure que l'argon, gaz monoatomique a bien un comportement de GPM. Pour les gaz diatomiques (H_2 , N_2 et O_2), on remarque une valeur proche de $\frac{5}{2} R$ qui correspond à 5 degrés de liberté de ces molécules (3 de translation et 2 de rotation). Toutefois, dès que la température augmente, d'autres degrés de liberté sont accessibles, en l'occurrence les degrés de liberté de vibration de la molécule.

Enfin, les gaz les plus compliqués ont un comportement encore plus dur à interpréter, mais de manière générale, chaque molécule a plus de degrés de liberté, donc la capacité thermique du gaz est plus grande.

3.3 Gaz non parfaits

Les hypothèses du gaz parfaits correspondent à un un gaz de faible densité particulaire, ce qui correspond à une faible pression et une grande température.

Dans le cas où le modèle du gaz parfait diffère trop des valeurs expérimentales, il est possible d'utiliser d'autres modèles, comme par exemple le modèle du gaz de Van der Waals, dans lequel on prend en compte les volume des particules par un paramètre b et les interactions entre particules avec un paramètre a . La relation d'état du gaz de Van der Waals s'écrit alors $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = n R T$, et on peut déterminer aussi son énergie interne pour modéliser l'influence de ces deux paramètres (qui est évidemment faible en cas de faible densité particulaire).

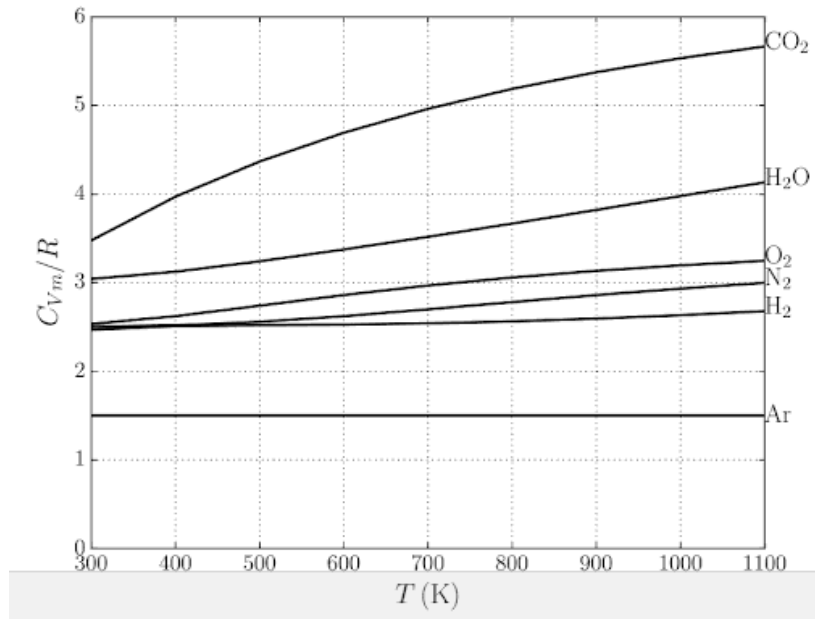


FIGURE 1 – Capacités thermiques molaires de différents gaz en fonction de la température.

4 Changements d'états d'un corps pur

4.1 Approche expérimentale

Imaginons l'expérience suivante : dans une casserole, on met un bloc de glace, un thermomètre pour relever sa température. Le bloc de glace commence à fondre, et on peut alors mesurer la température de l'eau obtenue. On fait alors un suivi temporel de cette température, pendant la phase de fusion, puis pendant que l'on chauffe la casserole.

On obtient alors une courbe qui présente dans un premier temps un palier, avec une valeur constante de 0°C , jusqu'à ce que toute la glace soit fondue. Seulement alors la température de l'eau augmente, jusqu'à atteindre une valeur de 100°C à partir de laquelle la température reste fixe, jusqu'à ce que toute l'eau qui est alors en ébullition s'évapore.

Toutefois, si on effectue cette expérience à une pression différente de 1 atm (par exemple en montagne où la pression est plus faible), les températures auxquelles se font les changements d'état seront différentes.

A pression constante, un changement d'état d'un corps pur se fait à une température constante, appelée **température de changement d'état**. La température de changement d'état d'un corps pur dépend de la pression.

4.2 Diagramme de phase

Il est alors possible de placer sur un graphe la pression à laquelle la température de changement d'état vaut une valeur donnée.

On obtient alors un graphe (P, T) parcourue de 3 lignes correspondant aux trois changements d'état, on appelle un tel graphe le **diagramme de phases du corps pur**.

On peut déterminer sur le diagramme de phases de l'eau plusieurs propriétés communes à tous les corps purs :

- la position respective de chaque phase : à forte pression et faible température se trouve la phase solide, à faible pression et forte température la phase gazeuse, entre les deux la phase liquide ;
- un point où se rencontrent les trois lignes de changement d'état : il s'agit du **point triple**, le point où les trois phases coexistent. (Le point triple de l'eau est celui qui sert à la définition du kelvin, il est fixé à $273,16\text{ K}$) ;
- un point qui marque la fin de la courbe de transition liquide-gaz : le **point critique**. Au-delà de ce point ($P > P_C$ ou $T > T_C$), la transition liquide-gaz n'est plus visible. On est dans une phase qualifiée de **fluide supercritique (ou hypercritique)** ;
- pour un système composé de deux phases en équilibre (corps pur diphasé), le point représentatif de son état dans le diagramme (P, T) est sur la ligne de changement d'état (donc la pression fixe la température ou la température fixe la pression)

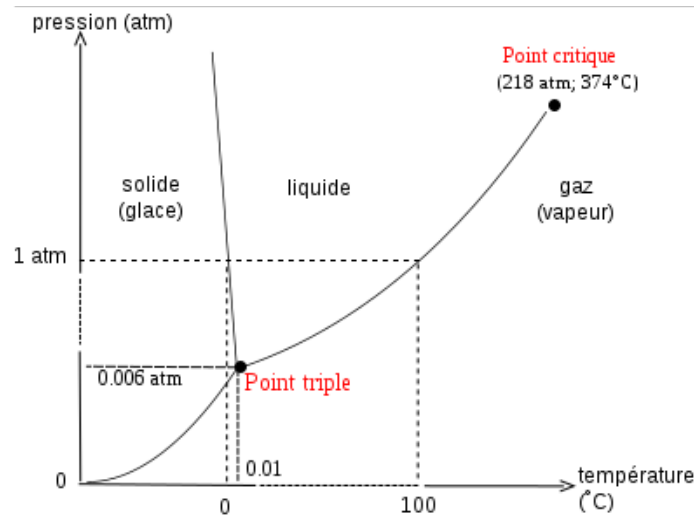


FIGURE 2 – Diagramme de phases de l'eau

- la **pression de vapeur saturante** est la pression d'équilibre entre une phase condensée et la phase gazeuse.

Retour sur ce qui se passe dans l'expérience de la casserole : le système thermodynamique est l'eau présente dans la casserole. Elle se situe alors dans la phase solide, et le système est tout le temps en équilibre mécanique avec l'atmosphère, donc la pression est fixée à la pression atmosphérique. Tant que la glace chauffe sans fondre, le point représentant le système dans le diagramme (P, T) se déplace vers la droite, jusqu'à atteindre la courbe de fusion, où les deux phases solide et liquide coexistent. Tant que les deux phases coexistent, la température est fixée puisque l'on reste toujours au même point de diagramme. Dès que toute l'eau est liquide, le système n'est plus contraint à rester sur la courbe de changement d'état, et donc il se déplace à nouveau vers la droite, jusqu'à la courbe d'ébullition où une nouvelle transition de phase se déroule, à nouveau à température fixée.

4.3 Diagramme de Clapeyron

Arrêtons nous un instant à la transition liquide-vapeur, par exemple dans un autocuiseur. La pression est fixée grâce à la soupape, donc la température aussi, puisque les deux phases liquide et vapeur coexistent.

Toutefois, l'état complet du système n'est pas totalement connu : on ne sait pas quelle quantité d'eau est sous forme liquide et quelle quantité est sous forme de vapeur.

Pour répondre à cette question on utilise le **diagramme de Clapeyron**, qui est un diagramme représentant la pression en fonction du volume massique (P, v) (ou du volume molaire).

4.3.1 Définitions

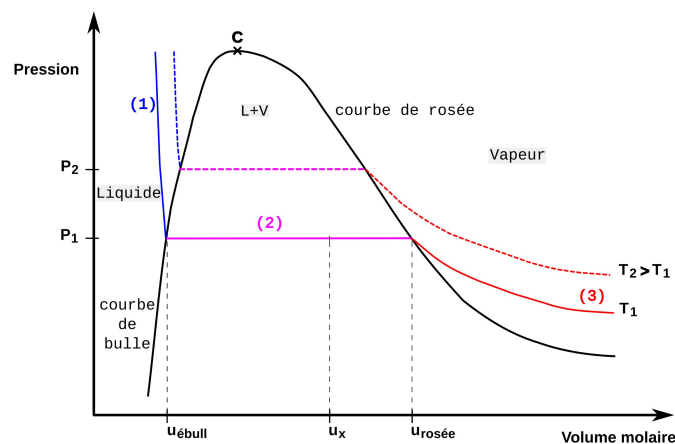


FIGURE 3 – Diagramme de Clapeyron pour la transition liquide-gaz de l'eau

On peut alors tracer dans ce diagramme la courbe suivie par un système lors d'une transition de phase par exemple liquide-vapeur pour l'eau. Cette courbe est décroissante (si on augmente la pression, le volume diminue) et il y a nécessairement un palier correspondant à la transition de phase. On obtient donc des isothermes qui ont le profil vu dans le graphique.

On définit alors deux courbes :

- la **courbe d'ébullition** comme le moment où apparaît la première bulle dans le liquide lors de l'ébullition ;
- la **courbe de rosée** comme le moment où apparaît la première goutte de liquide dans le gaz. La pression vaut alors la pression de vapeur saturante.

Ainsi, en traçant les différentes isothermes on voit apparaître la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

A gauche de la courbe d'ébullition, le volume massique est élevée, il s'agit donc d'une phase condensée, on est donc dans l'état liquide.

A droite de la courbe de rosée, le volume massique et la pression sont faibles, c'est donc la phase gazeuse.

Entre ces deux courbes, on a donc un mélange liquide-gaz (on est alors sur la ligne de changement d'état du diagramme de phase).

Les deux courbes se rejoignent au **point critique** : si la température est plus grande que T_C , les isothermes ne passent pas par la zone liquide-gaz et on ne voit pas de palier : la transition d'état entre gaz et liquide n'est plus visible, il s'agit d'un fluide supercritique.

4.3.2 Composition du corps pur diphasé

Imaginons alors que la température soit fixée à la valeur T , à laquelle correspond un volume molaire v_l pour la courbe d'ébullition et v_g pour la courbe de rosée. Si le corps pur occupe un volume massique v tel que $v_l < v < v_g$, on sait qu'il est alors sous forme d'un mélange liquide-gaz, et on cherche à déterminer quelle proportion du corps pur est dans quel état.

Pour déterminer la composition du corps pur diphasé, on utilise la règle des moments : si x_l représente la proportion du corps pur à l'état liquide et x_g celle à l'état gazeux on a :

$$x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} \quad \text{et} \quad x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l}.$$

Application à l'autocuiseur :

Un autocuiseur est composé d'une enceinte de volume fixe V , munie d'une soupape qui libère de la vapeur d'eau lorsque la pression intérieure atteint une certaine valeur P .

On peut alors déterminer la température à l'intérieur de l'autocuiseur grâce au diagramme des phases de l'eau car on sait que la pression à l'intérieur de l'autocuiseur en fonctionnement est P et qu'il contient les deux phases liquide et gaz.

Une fois que l'on a cette température, on peut tracer l'isotherme dans le diagramme de Clapeyron. Si la masse d'eau est m , le volume massique est $v = V/m$. On peut donc déterminer la quantité d'eau liquide et d'eau gazeuse. Un peu plus tard, la masse d'eau présente est $m' < m$, donc le volume massique a augmenté, et on se déplace vers la droite sur le palier, donc la proportion de gaz augmente et celle de liquide diminue (jusqu'à ce qu'à terme il n'y ait plus de liquide et que la température reparte à la hausse, au risque de brûler l'autocuiseur).