

# Description macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

lundi 7 mai 2018

- ▶ à notre échelle, on peut décrire un solide (vitesse du barycentre, vecteur rotation)
- ▶ pour beaucoup d'autres systèmes : la description en termes de systèmes de points matériels n'est plus possible (pas de solution analytique, calculs numériques trop longs)
- ▶ la thermodynamique change de point de vue en établissant des lois reliant des grandeurs caractéristiques à notre échelle : certaines « classiques » (masse, volume) mais également de nouvelles : pression, température...

# Objet d'étude

- ▶ un glaçon dans un verre d'eau fond, en rafraîchissant l'eau

# Objet d'étude

- ▶ un glaçon dans un verre d'eau fond, en rafraîchissant l'eau
- ▶ comment un congélateur réalise-t-il l'opération inverse, au prix d'un réchauffement de l'extérieur du congélateur

# Objet d'étude

- ▶ un glaçon dans un verre d'eau fond, en rafraîchissant l'eau
- ▶ comment un congélateur réalise-t-il l'opération inverse, au prix d'un réchauffement de l'extérieur du congélateur

# Objet d'étude

- ▶ un glaçon dans un verre d'eau fond, en rafraîchissant l'eau
- ▶ comment un congélateur réalise-t-il l'opération inverse, au prix d'un réchauffement de l'extérieur du congélateur

on va

- ▶ définir la température

# Objet d'étude

- ▶ un glaçon dans un verre d'eau fond, en rafraîchissant l'eau
- ▶ comment un congélateur réalise-t-il l'opération inverse, au prix d'un réchauffement de l'extérieur du congélateur

on va

- ▶ définir la température
- ▶ caractériser les échanges d'énergie, en particulier thermiques

# Objet d'étude

- ▶ un glaçon dans un verre d'eau fond, en rafraîchissant l'eau
- ▶ comment un congélateur réalise-t-il l'opération inverse, au prix d'un réchauffement de l'extérieur du congélateur

on va

- ▶ définir la température
- ▶ caractériser les échanges d'énergie, en particulier thermiques
- ▶ comprendre pourquoi il faut **apporter** de l'énergie électrique pour **refroidir**, et quantifier combien il faut apporter en fonction des températures du congélateur et de l'extérieur

# Objet d'étude

- ▶ un glaçon dans un verre d'eau fond, en rafraîchissant l'eau
- ▶ comment un congélateur réalise-t-il l'opération inverse, au prix d'un réchauffement de l'extérieur du congélateur

on va

- ▶ définir la température
- ▶ caractériser les échanges d'énergie, en particulier thermiques
- ▶ comprendre pourquoi il faut **apporter** de l'énergie électrique pour **refroidir**, et quantifier combien il faut apporter en fonction des températures du congélateur et de l'extérieur
- ▶ décrire et caractériser les changements d'état (liquide/solide par exemple)

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

## 1. Échelles d'études

### 1.1 Échelle microscopique

### 1.2 Échelle macroscopique

### 1.3 Échelle mésoscopique

## 2. Description d'un système thermodynamique

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

# Échelle microscopique

## Définition (Échelle microscopique)

L'échelle **microscopique** est celle permettant de décrire individuellement le mouvement des constituants élémentaires d'un système.

# Échelle microscopique

## Définition (Échelle microscopique)

L'échelle **microscopique** est celle permettant de décrire individuellement le mouvement des constituants élémentaires d'un système.

- ▶ de l'ordre de l'Å pour un gaz de molécules

# Échelle microscopique

## Définition (Échelle microscopique)

L'échelle **microscopique** est celle permettant de décrire individuellement le mouvement des constituants élémentaires d'un système.

- ▶ de l'ordre de l'Å pour un gaz de molécules
- ▶ bien plus grand (années lumières) pour un gaz d'étoiles dans une galaxie

## 1. Échelles d'études

1.1 Échelle microscopique

1.2 Échelle macroscopique

1.3 Échelle mésoscopique

2. Description d'un système thermodynamique

3. États de la matière

4. Équation d'état d'un système thermodynamique

5. Corps pur diphasé

# Échelle macroscopique

## Définition (Échelle macroscopique)

L'échelle **macroscopique** est celle accessible à l'expérience.

# Échelle macroscopique

## Définition (Échelle macroscopique)

L'échelle **macroscopique** est celle accessible à l'expérience.

- ▶ suffisamment grande pour que la matière y apparaisse continue à la précision des appareils de mesure

# Échelle macroscopique

## Définition (Échelle macroscopique)

L'échelle **macroscopique** est celle accessible à l'expérience.

- ▶ suffisamment grande pour que la matière y apparaisse continue à la précision des appareils de mesure
- ▶ introduction de nouvelles grandeurs :

# Échelle macroscopique

## Définition (Échelle macroscopique)

L'échelle **macroscopique** est celle accessible à l'expérience.

- ▶ suffisamment grande pour que la matière y apparaisse continue à la précision des appareils de mesure
- ▶ introduction de nouvelles grandeurs :
  - ▶ mécanique : la pression mesurée avec un manomètre

# Échelle macroscopique

## Définition (Échelle macroscopique)

L'échelle **macroscopique** est celle accessible à l'expérience.

- ▶ suffisamment grande pour que la matière y apparaisse continue à la précision des appareils de mesure
- ▶ introduction de nouvelles grandeurs :
  - ▶ mécanique : la pression mesurée avec un manomètre
  - ▶ purement thermodynamique : la température avec un thermomètre

## 1. Échelles d'études

1.1 Échelle microscopique

1.2 Échelle macroscopique

1.3 Échelle mésoscopique

2. Description d'un système thermodynamique

3. États de la matière

4. Équation d'état d'un système thermodynamique

5. Corps pur diphasé

# Échelle mésoscopique

## Définition (Échelle mésoscopique)

L'échelle **mésoscopique** est une échelle intermédiaire entre les échelles microscopique et macroscopiques :

- ▶ suffisamment grande pour que la matière y apparaisse continue,
- ▶ petite devant la précision des instruments de mesure.

les grandeurs macroscopiques pourront donc être décrites comme des fonctions continues, dérivables...des coordonnées : la densité particulière,  $n^*(M)$ , la pression  $P(M)$ , la température  $T(M)$ .

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

### 2.1 Système

### 2.2 Paramètres d'état usuels

### 2.3 Cas particulier de la température

### 2.4 Système thermoélastique

### 2.5 Grandeurs intensives et extensives

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

## Définition (Système)

Un système thermodynamique, noté  $\mathcal{S}$ , est un objet matériel défini par séparation (matérielle ou non) d'avec le reste de l'univers nommé **milieu extérieur**.

## Définition (Système)

Un système thermodynamique, noté  $\mathcal{S}$ , est un objet matériel défini par séparation (matérielle ou non) d'avec le reste de l'univers nommé **milieu extérieur**.

on distingue les systèmes :

## Définition (Système)

Un système thermodynamique, noté  $\mathcal{S}$ , est un objet matériel défini par séparation (matérielle ou non) d'avec le reste de l'univers nommé **milieu extérieur**.

on distingue les systèmes :

## Caractéristiques

- fermés** qui ne peuvent ni fournir ni recevoir de matière avec l'extérieur. Leur nombre de constituants et leur masse sont en particulier constants
- ouverts** qui peuvent fournir ou recevoir de la matière avec l'extérieur
- isolés** qui ne peuvent rien fournir ni recevoir de l'extérieur. Leur masse sauf en cas de réaction nucléaire, énergie, volume sont en particulier constants.

## Caractéristiques

- fermés** qui ne peuvent ni fournir ni recevoir de matière avec l'extérieur. Leur nombre de constituants et leur masse sont en particulier constants
- ouverts** qui peuvent fournir ou recevoir de la matière avec l'extérieur
- isolés** qui ne peuvent rien fournir ni recevoir de l'extérieur. Leur masse sauf en cas de réaction nucléaire, énergie, volume sont en particulier constants.

## Caractéristiques

**fermés** qui ne peuvent ni fournir ni recevoir de matière avec l'extérieur. Leur nombre de constituants et leur masse sont en particulier constants

**ouverts** qui peuvent fournir ou recevoir de la matière avec l'extérieur

**isolés** qui ne peuvent rien fournir ni recevoir de l'extérieur. Leur masse sauf en cas de réaction nucléaire, énergie, volume sont en particulier constants.

- ▶ molécules dans un flacon ouvert : système **ouvert** si on le définit comme le volume géométrique du flacon, mais on peut définir le système **fermé** de l'ensemble des molécules qu'il contient à un instant  $t$

## Caractéristiques

**fermés** qui ne peuvent ni fournir ni recevoir de matière avec l'extérieur. Leur nombre de constituants et leur masse sont en particulier constants

**ouverts** qui peuvent fournir ou recevoir de la matière avec l'extérieur

**isolés** qui ne peuvent rien fournir ni recevoir de l'extérieur. Leur masse sauf en cas de réaction nucléaire, énergie, volume sont en particulier constants.

- ▶ molécules dans un flacon ouvert : système **ouvert** si on le définit comme le volume géométrique du flacon, mais on peut définir le système **fermé** de l'ensemble des molécules qu'il contient à un instant  $t$
- ▶ une pile branchée sur une ampoule : système **fermé** mais pas isolé en raison de la chaleur/lumière dégagées

## Caractéristiques

**fermés** qui ne peuvent ni fournir ni recevoir de matière avec l'extérieur. Leur nombre de constituants et leur masse sont en particulier constants

**ouverts** qui peuvent fournir ou recevoir de la matière avec l'extérieur

**isolés** qui ne peuvent rien fournir ni recevoir de l'extérieur. Leur masse sauf en cas de réaction nucléaire, énergie, volume sont en particulier constants.

- ▶ molécules dans un flacon ouvert : système **ouvert** si on le définit comme le volume géométrique du flacon, mais on peut définir le système **fermé** de l'ensemble des molécules qu'il contient à un instant  $t$
- ▶ une pile branchée sur une ampoule : système **fermé** mais pas isolé en raison de la chaleur/lumière dégagées
- ▶ seul l'univers tout entier est rigoureusement isolé

## Caractéristiques

**fermés** qui ne peuvent ni fournir ni recevoir de matière avec l'extérieur. Leur nombre de constituants et leur masse sont en particulier constants

**ouverts** qui peuvent fournir ou recevoir de la matière avec l'extérieur

**isolés** qui ne peuvent rien fournir ni recevoir de l'extérieur. Leur masse sauf en cas de réaction nucléaire, énergie, volume sont en particulier constants.

- ▶ molécules dans un flacon ouvert : système **ouvert** si on le définit comme le volume géométrique du flacon, mais on peut définir le système **fermé** de l'ensemble des molécules qu'il contient à un instant  $t$
- ▶ une pile branchée sur une ampoule : système **fermé** mais pas isolé en raison de la chaleur/lumière dégagées
- ▶ seul l'univers tout entier est rigoureusement isolé
- ▶  pour un système **fermé** ou **isolé** le nombre de constituants peut varier en cas de réaction chimique, la masse en cas de réaction

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

### 2.1 Système

### 2.2 Paramètres d'état usuels

### 2.3 Cas particulier de la température

### 2.4 Système thermoélastique

### 2.5 Grandeurs intensives et extensives

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

# Définition

## Définition (État macroscopique)

Un **paramètre d'état** est une grandeur macroscopique, *ie* mesurable expérimentalement, d'un système et susceptible de varier.

**L'état macroscopique** d'un système est complètement décrit par l'ensemble de ses paramètres d'état.

# Définition

## Définition (État macroscopique)

Un **paramètre d'état** est une grandeur macroscopique, *ie* mesurable expérimentalement, d'un système et susceptible de varier.

**L'état macroscopique** d'un système est complètement décrit par l'ensemble de ses paramètres d'état.

# Définition

- ▶ il est remarquable qu'il suffise de peu de paramètres d'état pour décrire un système formé d'un grand nombre de particules

# Définition

- ▶ il est remarquable qu'il suffise de peu de paramètres d'état pour décrire un système formé d'un grand nombre de particules
- ▶ à un même état macroscopique peuvent correspondre un nombre astronomique d'états microscopiques :  
pour un système de  $N$  particules dans un volume  $V$  d'énergie cinétique totale  $E$ , le nombre d'états par unité d'énergie est :

$$\frac{V^N}{2} \left( \frac{E}{N} \right)^{3N/2-1} \sqrt{\frac{3}{N\pi}} \left( \frac{me}{3\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}$$

pour 1 mol de  $He$  à  $25^\circ C$  sous 1 bar, le nombre d'états ayant l'énergie moyenne à  $1 \cdot 10^{-3}$  près est :

$$\simeq 4 \cdot 10^8 \times (5 \cdot 10^{19})^{3N_A/2}$$

# Paramètres

nouvelles grandeurs fondamentales en thermodynamique, qui sont les manifestations à l'échelle macroscopique du comportement à l'échelle microscopique

# Paramètres

## Définition (Quantité de matière et volume)

La quantité de matière est le nombre de moles, noté  $n$  du système. Avec  $N$  le nombre de constituants microscopiques, on a  $n = N/\mathcal{N}_A$

Le volume, noté  $V$  et exprimé en  $\text{m}^3$  mesure l'extension dans l'espace du système

# Paramètres

## Définition (Quantité de matière et volume)

La quantité de matière est le nombre de moles, noté  $n$  du système. Avec  $N$  le nombre de constituants microscopiques, on a  $n = N/\mathcal{N}_A$

Le volume, noté  $V$  et exprimé en  $\text{m}^3$  mesure l'extension dans l'espace du système

- ▶  $n$  sera constant le plus souvent : c'est le cas pour les systèmes fermés en l'absence de réaction chimique
- ▶ pour un système fermé, le nombre d'atomes de chaque élément est conservé en l'absence de transformation nucléaire
- ▶  $\mathcal{N}_A = 6,022\,141\,79 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  a été mesuré (estimé en 1856 par Loschmith), après la loi des gaz parfaits d'Avogadro (1811)
- ▶  $V$  sera constant pour un système isolé

# Paramètres

## Définition (Pression)

On observe qu'un fluide (liquide/gaz) exerce une force sur tout objet à son contact. Sur une surface élémentaire de l'objet, au voisinage d'un point  $M$  la force élémentaire, notée  $\delta\vec{F}_P(M)$  est :

- ▶ orthogonale à la surface de l'objet
- ▶ d'intensité indépendante de la direction de la surface
- ▶ d'intensité proportionnelle à l'aire, notée  $\delta S$  de la surface

On définit la pression  $P(M)$  au point  $M$  par :

$$\|\delta\vec{F}_P\|(M) = P(M)\delta S$$

# Paramètres

## Définition (Pression)

On observe qu'un fluide (liquide/gaz) exerce une force sur tout objet à son contact. Sur une surface élémentaire de l'objet, au voisinage d'un point  $M$  la force élémentaire, notée  $\delta\vec{F}_P(M)$  est :

- ▶ orthogonale à la surface de l'objet
- ▶ d'intensité indépendante de la direction de la surface
- ▶ d'intensité proportionnelle à l'aire, notée  $\delta S$  de la surface

On définit la pression  $P(M)$  au point  $M$  par :

$$\|\delta\vec{F}_P\|(M) = P(M)\delta S$$

- ▶  $P$  s'exprime en Pa, avec  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ , mesurée avec un **manomètre**
- ▶ si  $P$  a même valeur en tout point d'un objet plan d'aire  $S$ , on a  $F = PS$
- ▶ on aura aussi  $P = F/S$  pour un solide exerçant exerçant une force  $F$  sur une surface  $S$
- ▶ la force est pratiquement toujours répulsive :  $P \geq 0$

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

### 2.1 Système

### 2.2 Paramètres d'état usuels

### 2.3 Cas particulier de la température

### 2.4 Système thermoélastique

### 2.5 Grandeurs intensives et extensives

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

# Transfert thermique

Les variations de température sont dues le plus souvent à un transfert d'énergie :

# Transfert thermique

Les variations de température sont dues le plus souvent à un transfert d'énergie :

Définition (Transfert thermique, parois diathermes et transformations adiabatiques)

Un **transfert thermique**, noté  $Q$ , est un transfert d'énergie, dû aux interactions microscopiques, non observable à l'échelle macroscopique. Une paroi permettant le transfert thermique est dite **diatherme** ou **diathermane**.

Une paroi les empêchant est dite **athermane**. La transformation est alors dite **adiabatique**.

# Transfert thermique

Définition (Transfert thermique, parois diathermes et transformations adiabatiques)

Un **transfert thermique**, noté  $Q$ , est un transfert d'énergie, dû aux interactions microscopiques, non observable à l'échelle macroscopique.

Une paroi permettant le transfert thermique est dite **diatherme** ou **diathermane**.

Une paroi les empêchant est dite **athermane**. La transformation est alors dite **adiabatique**.

- ▶  $Q$  n'est pas observable à l'échelle macroscopique : on ne peut pas mesurer les variations d'énergie cinétique des particules en contact
- ▶ on le ralentit avec un **isolant thermique** contrariant les transferts d'énergie par collision

# Définition

La définition expérimentale de la température est délicate : quand deux températures sont-elles égales, quand une température est-elle le double d'une autre ?

# Définition

## Définition (Température)

La température est une grandeur **repérée** par un thermomètre : à une température donnée du thermomètre est associée une valeur d'une grandeur physique du thermomètre.

L'ensemble d'un système  $\mathcal{S}$  et d'un thermomètre

- ▶ en **contact thermique** par une paroi diatherme,
- ▶ **isolés** du milieu extérieur,

est dit à l'**équilibre thermique** si la température du thermomètre est stationnaire. À l'équilibre thermique, il n'y a plus de transfert thermique entre  $\mathcal{S}$  et le thermomètre.

On dira de même que deux corps quelconques sont **en équilibre thermique** si, quand ils sont en contact thermique l'ensemble étant isolé, il n'y a plus de transfert thermique entre eux.

# Exemples de thermomètres

- ▶ le volume dans un thermomètre à mercure/alcool (températures usuelles)
- ▶ la pression dans un thermomètre à gaz ( $5 \rightarrow 83$  K)
- ▶ la résistance électrique dans un thermomètre à résistance du platine ( $20 \rightarrow 900$  K) ou des thermistances ( $0,01 \rightarrow 1500$  K) moins précises
- ▶ la tension dans un thermocouple ( $70 \rightarrow 1400$  K)
- ▶ la longueur d'onde (couleur) dans un pyromètre optique ( $> 1500$  K)

# Principe 0 de la thermodynamique

Pour définir la température à partir d'un thermomètre :

# Principe 0 de la thermodynamique

Pour définir la température à partir d'un thermomètre :

- ▶ on lit  $\theta_A$  sur le thermomètre en contact avec  $A$

# Principe 0 de la thermodynamique

Pour définir la température à partir d'un thermomètre :

- ▶ on lit  $\theta_A$  sur le thermomètre en contact avec  $A$
- ▶ si on lit  $\theta_B = \theta_A$  sur le thermomètre en contact avec  $B$ , on veut pouvoir dire que  $\theta_A = \theta_B$

# Principe 0 de la thermodynamique

Pour définir la température à partir d'un thermomètre :

- ▶ on lit  $\theta_A$  sur le thermomètre en contact avec  $A$
- ▶ si on lit  $\theta_B = \theta_A$  sur le thermomètre en contact avec  $B$ , on veut pouvoir dire que  $\theta_A = \theta_B$
- ▶ il faut pour cela que la notion **d'équilibre thermique** soit transitive :

# Principe 0 de la thermodynamique

## Principe 0 de la thermodynamique

Deux corps ( $A$  et  $B$ ) mis en contact thermique tendent vers un **équilibre thermique**. Deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps  $C$  sont en équilibre thermique **entre eux**.

# Principe 0 de la thermodynamique

## Principe 0 de la thermodynamique

Deux corps ( $A$  et  $B$ ) mis en contact thermique tendent vers un **équilibre thermique**. Deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps  $C$  sont en équilibre thermique **entre eux**.

Si le corps  $C$  est un thermomètre, on peut alors définir les températures de  $A$  ( $\theta_A$ ) et  $B$  ( $\theta_B$ ), identiques ( $\theta_A = \theta_B$ ), comme la température commune indiquée par  $C$  quand on le met en contact avec  $A$  ou  $B$ .

# Échelles de températures

On définit une échelle légale en :

# Échelles de températures

On définit une échelle légale en :

- ▶ choisissant des **points fixes** dont on pense la température bien définie

# Échelles de températures

On définit une échelle légale en :

- ▶ choisissant des **points fixes** dont on pense la température bien définie
- ▶ postulant une relation linéaire entre la grandeur physique du thermomètre et la température entre ces points

# Échelles de températures

## Définition (Échelle centigrade)

Ses points fixes sont :

- ▶  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau glace avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique normale  $P_{\text{atm}} = 1\text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ ,
- ▶  $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau liquide avec l'eau vapeur sous la même pression  $P_{\text{atm}}$ .

# Échelles de températures

## Définition (Échelle centigrade)

Ses points fixes sont :

- ▶  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau glace avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique normale  $P_{\text{atm}} = 1\text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ ,
- ▶  $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau liquide avec l'eau vapeur sous la même pression  $P_{\text{atm}}$ .

# Échelles de températures

## Définition (Échelle centigrade)

Ses points fixes sont :

- ▶  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau glace avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique normale  $P_{\text{atm}} = 1\text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ ,
  - ▶  $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau liquide avec l'eau vapeur sous la même pression  $P_{\text{atm}}$ .
- ▶ dans l'échelle Fahrenheit  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{F} \simeq -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (la température la plus basse qu'il ait repérée) et  $\theta = 98\text{ }^{\circ}\text{F} \simeq 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  (la température du sang)

# Échelles de températures

## Définition (Échelle centigrade)

Ses points fixes sont :

- ▶  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau glace avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique normale  $P_{\text{atm}} = 1\text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ ,
  - ▶  $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau liquide avec l'eau vapeur sous la même pression  $P_{\text{atm}}$ .
- 
- ▶ dans l'échelle Fahrenheit  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{F} \simeq -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (la température la plus basse qu'il ait repérée) et  $\theta = 98\text{ }^{\circ}\text{F} \simeq 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  (la température du sang)
  - ▶ on définira l'**échelle thermodynamique absolue** (d'unité le Kelvin) permettant une **mesure** de la température.  $T = 273,15\text{ K}$  correspond à  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

# Échelles de températures

## Définition (Échelle centigrade)

Ses points fixes sont :

- ▶  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau glace avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique normale  $P_{\text{atm}} = 1\text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ ,
  - ▶  $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau liquide avec l'eau vapeur sous la même pression  $P_{\text{atm}}$ .
- 
- ▶ dans l'échelle Fahrenheit  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{F} \simeq -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (la température la plus basse qu'il ait repérée) et  $\theta = 98\text{ }^{\circ}\text{F} \simeq 37\text{ }^{\circ}\text{C}$  (la température du sang)
  - ▶ on définira l'**échelle thermodynamique absolue** (d'unité le Kelvin) permettant une **mesure** de la température.  $T = 273,15\text{ K}$  correspond à  $\theta = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  - ▶ on a défini l'échelle Celsius, de même symbole que le degré centigrade (on les confondra par la suite), avec  $1\text{ }^{\circ}\text{C} = 1\text{ K}$ . Elle n'a plus qu'un seul point fixe : la fusion de la glace à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'eau y bout à  $99,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

# Échelles de températures

- ▶ dans l'échelle Fahrenheit  $\theta = 0^\circ\text{F} \simeq -18^\circ\text{C}$  (la température la plus basse qu'il ait repérée) et  $\theta = 98^\circ\text{F} \simeq 37^\circ\text{C}$  (la température du sang)
- ▶ on définira l'**échelle thermodynamique absolue** (d'unité le Kelvin) permettant une **mesure** de la température.  $T = 273,15\text{ K}$  correspond à  $\theta = 0^\circ\text{C}$ .
- ▶ on a défini l'échelle Celsius, de même symbole que le degré centigrade (on les confondra par la suite), avec  $1^\circ\text{C} = 1\text{ K}$ . Elle n'a plus qu'un seul point fixe : la fusion de la glace à  $0^\circ\text{C}$ . L'eau y bout à  $99,9^\circ\text{C}$ .

## Relation K/ °C

On a  $\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$  et  $1^{\circ}\text{C} = 1\text{ K}$ .

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

### 2.1 Système

### 2.2 Paramètres d'état usuels

### 2.3 Cas particulier de la température

### 2.4 Système thermoélastique

### 2.5 Grandeurs intensives et extensives

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

# Définition

## Définition (Système thermoélastique)

Un système est dit **thermoélastique** si la connaissance de son volume  $V$ , sa pression  $P$ , sa température  $T$  et sa quantité de matière  $n$  suffit pour décrire son état macroscopique.

- ▶ cas d'un liquide, solide ou gaz usuel
- ▶ pour un condensateur, on aurait en plus la charge  $Q$ , la tension  $U$
- ▶ pour un ressort : la tension  $T$ , l'élongation  $\Delta l$
- ▶ pour un aimant :  $M$

# Conditions normales et standard

## Définition (Conditions normales et standard)

Les conditions **normales** de température et de pression sont :

$$\begin{cases} T &= 273,15 \text{ K} (0 \text{ }^\circ\text{C}) \\ P &= 1 \text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013\,25 \text{ bar.} \end{cases}$$

Les conditions **standard** de température et de pression sont

$$\begin{cases} T &= 298,15 \text{ K} (25 \text{ }^\circ\text{C}) \\ P &= 1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{cases}$$

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

### 2.1 Système

### 2.2 Paramètres d'état usuels

### 2.3 Cas particulier de la température

### 2.4 Système thermoélastique

### 2.5 Grandeurs intensives et extensives

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

# Définition

## Définition (Système uniforme)

Un système  $\mathcal{S}$  est dit **uniforme** si sa description à l'échelle macroscopique est identique en tout point  $M$ .

# Définition

## Définition (Système uniforme)

Un système  $\mathcal{S}$  est dit **uniforme** si sa description à l'échelle macroscopique est identique en tout point  $M$ .

## Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit  $\mathcal{S}$  un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur  $X_{\mathcal{S}}$  est proportionnelle à la taille de  $\mathcal{S}$ .
- ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la taille de  $\mathcal{S}$ .

# Définition

## Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit  $\mathcal{S}$  un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur  $X_{\mathcal{S}}$  est proportionnelle à la taille de  $\mathcal{S}$ .
- ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la taille de  $\mathcal{S}$ .

# Définition

## Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit  $\mathcal{S}$  un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur  $X_{\mathcal{S}}$  est proportionnelle à la taille de  $\mathcal{S}$ .
- ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la taille de  $\mathcal{S}$ .
  
- ▶ masse, charge, volume, quantité de mouvement sont des grandeurs **extensives**

# Définition

## Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit  $\mathcal{S}$  un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur  $X_{\mathcal{S}}$  est proportionnelle à la taille de  $\mathcal{S}$ .
- ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la taille de  $\mathcal{S}$ .
  
- ▶ masse, charge, volume, quantité de mouvement sont des grandeurs **extensives**
- ▶ pression, masse volumique  $\rho$ , température  $T$ , vitesse sont des grandeurs **intensives**

# Définition

## Définition (Grandeur intensive/extensive)

Soit  $\mathcal{S}$  un système **uniforme**.

- ▶ Une grandeur est dite **extensive** si sa valeur  $X_{\mathcal{S}}$  est proportionnelle à la taille de  $\mathcal{S}$ .
  - ▶ Une grandeur est dite **intensive** si sa valeur est indépendante de la taille de  $\mathcal{S}$ .
- 
- ▶ masse, charge, volume, quantité de mouvement sont des grandeurs **extensives**
  - ▶ pression, masse volumique  $\rho$ , température  $T$ , vitesse sont des grandeurs **intensives**
  - ▶ masse<sup>2</sup> n'est ni l'une ni l'autre

# Produit et quotient

## Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

# Produit et quotient

## Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

►  $P = F/S$

# Produit et quotient

## Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

▶  $P = F/S$

▶  $\rho = m/V$

# Produit et quotient

## Produit et quotient

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

- ▶  $P = F/S$
- ▶  $\rho = m/V$
- ▶  $[C] = n/V$

# Additivité

## Définition (Additivité)

Une grandeur possède la propriété **d'additivité** si sa valeur  $X_S$  dans le système  $S$  formé de la réunion de deux systèmes **distincts**  $S_1$  et  $S_2$  est la somme  $X_S = X_{S_1} + X_{S_2}$  de ses valeurs dans  $S_1$  et  $S_2$ .

Une grandeur additive est extensive.

La distinction est nécessaire car une grandeur extensive n'est pas nécessairement additive :

- ▶ l'énergie de la réunion de deux systèmes est différente de la somme de leurs énergies propres en raison de l'énergie **d'interaction** entre les deux : l'énergie n'est pas rigoureusement additive
- ▶ on pourra la considérer additive si les forces d'interaction sont à courte portée et si on peut négliger les « effets de surface »
- ▶ dans toute la suite, on pourra considérer les grandeurs extensives comme additives

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

## 3. États de la matière

### 3.1 Phase

### 3.2 Caractéristiques des différentes phases

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

## 5. Corps pur diphasé

# Définition

Suivant  $T$  et  $P$ , un corps pur présentera des propriétés physiques très différentes. L'ordre et l'intensité des interactions varieront en particulier beaucoup.

# Définition

Suivant  $T$  et  $P$ , un corps pur présentera des propriétés physiques très différentes. L'ordre et l'intensité des interactions varieront en particulier beaucoup.

## Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

# Définition

## Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

# Définition

## Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme

# Définition

## Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)

# Définition

## Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)
- ▶ eau liquide dans un verre + glaçon = 2 phases uniformes

# Définition

## Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)
- ▶ eau liquide dans un verre + glaçon = 2 phases uniformes
- ▶ eau liquide + huile dans un verre = 2 phases uniformes

# Définition

## Définition (Phase)

Une **phase** est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase **uniforme**, chaque grandeur intensive est **uniforme**, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système **homogène** est constitué d'une seule phase. Un système **hétérogène** comporte plusieurs phases. On nomme **interface** la surface séparant deux phases.

- ▶ eau liquide dans un verre = une phase à peu près uniforme
- ▶ océan = une phase non uniforme (pression variable)
- ▶ eau liquide dans un verre + glaçon = 2 phases uniformes
- ▶ eau liquide + huile dans un verre = 2 phases uniformes
- ▶ eau gazeuse = une phase liquide homogène et une phase gazeuse par bulle

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
  - 3.1 Phase
  - 3.2 Caractéristiques des différentes phases
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé

# Fluides

## Définition (Fluide)

Un **fluide** est une phase ne possédant pas de **forme** propre. On distingue :

- les liquides** qui possèdent un **volume** propre,
- les gaz** qui occupent tout le volume accessible.

# Phases condensées

## Définition (Phase condensée)

Une **phase condensée** possède un **volume** propre. On distingue :

**les solides** qui possèdent une forme propre

**les liquides** qui n'en possèdent pas

# À l'échelle microscopique

pour un **solide**

- ▶ forces d'interaction relativement intenses car les constituants sont proches ( $\simeq 1 \text{ \AA}$ )
- ▶ le solide est **rigide et cohérent, compact et ordonné**
- ▶ périodicité spatiale à grande échelle pour un **solide cristallin**
- ▶ périodicité uniquement à petite échelle pour un **solide amorphe** ou un quasicristal
- ▶  $100 \text{ \AA}$  est une échelle mésoscopique valable

# À l'échelle microscopique

pour un **liquide**

- ▶ forces d'interaction aussi intenses car les constituants sont aussi proches ( $\simeq 1 \text{ \AA}$ )
- ▶ davantage d'agitation thermique : le liquide n'est plus **rigide** mais toujours **cohérent**
- ▶ le liquide est **compact** et **désordonné**
- ▶ de nouveau,  $100 \text{ \AA}$  est une échelle mésoscopique valable

# À l'échelle microscopique

pour un gaz

- ▶ les distances intermoléculaires dépendent beaucoup de  $P$  et  $T$ , très supérieures au cas des phases condensées : les forces d'interaction seront beaucoup plus faibles : le gaz ne présente **ni cohésion, ni rigidité**
- ▶ le gaz est **dispersé** et **désordonné**
- ▶ le choix de l'échelle mésoscopique dépendra de la pression et la température :  $1 \mu\text{m}$  suffit pour un gaz dans les conditions standard

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
  - 4.1 Équilibre thermodynamique et équation d'état
  - 4.2 Transformations d'un système thermodynamique
  - 4.3 Phases condensées incompressibles et indilatables
  - 4.4 Gaz
5. Corps pur diphasé

# Définition

## Définition (Système stationnaire et équilibre thermodynamique)

Un système est dit **stationnaire** si ses paramètres d'état sont indépendants du temps.

Un système est à l'**équilibre thermodynamique** (ou macroscopique) s'il est stationnaire **et** s'il ne reçoit ni matière ni énergie de l'extérieur même s'il n'est pas isolé.

S'il est de plus isolé, ses paramètres d'état **intensifs** sont, à l'équilibre thermodynamique, **uniformes** dans chaque phase.

L'équilibre thermodynamique implique entre autres les équilibres :

**mécanique** immobilité relative des différentes parties macroscopiques,

**électrique** pas de courant macroscopique,

**chimique** la composition est stationnaire,

**thermique** la température est uniforme et stationnaire.

# Définition

## Définition (Système stationnaire et équilibre thermodynamique)

Un système est dit **stationnaire** si ses paramètres d'état sont indépendants du temps.

Un système est **à l'équilibre thermodynamique** (ou macroscopique) s'il est stationnaire **et** s'il ne reçoit ni matière ni énergie de l'extérieur même s'il n'est pas isolé.

S'il est de plus isolé, ses paramètres d'état **intensifs** sont, à l'équilibre thermodynamique, **uniformes** dans chaque phase.

L'équilibre thermodynamique implique entre autres les équilibres :

**mécanique** immobilité relative des différentes parties macroscopiques,

**électrique** pas de courant macroscopique,

**chimique** la composition est stationnaire,

**thermique** la température est uniforme et stationnaire.

On parlera d'équilibre thermodynamique **interne** si  $P$ ,  $V$ ,  $T$  sont définis en tous points sans être ni stationnaires ni uniformes

# Exemples et contre-exemples

- ▶ de l'eau dans une bouteille **fermée** à la température ambiante constitue un système à l'équilibre

# Exemples et contre-exemples

- ▶ de l'eau dans une bouteille **fermée** à la température ambiante constitue un système à l'équilibre
- ▶ dans l'eau dans un verre ouvert n'est pas rigoureusement à l'équilibre car il y a évaporation

# Exemples et contre-exemples

- ▶ de l'eau dans une bouteille **fermée** à la température ambiante constitue un système à l'équilibre
- ▶ dans l'eau dans un verre ouvert n'est pas rigoureusement à l'équilibre car il y a évaporation
- ▶ du café chaud dans un thermos parfait constitue un système à l'équilibre

## Exemples et contre-exemples

- ▶ de l'eau dans une bouteille **fermée** à la température ambiante constitue un système à l'équilibre
- ▶ dans l'eau dans un verre ouvert n'est pas rigoureusement à l'équilibre car il y a évaporation
- ▶ du café chaud dans un thermos parfait constitue un système à l'équilibre
- ▶ une barre métallique avec des températures différentes à ses extrémités **n'est pas à l'équilibre** bien qu'elle soit **stationnaire** : il y a toujours un transfert d'énergie du chaud vers le froid

# Équation d'état

on ne peut pas choisir tous les paramètres d'état indépendamment

# Équation d'état

on ne peut pas choisir tous les paramètres d'état indépendamment

## Définition (Équation d'état)

Un **ensemble de variables d'état** est un ensemble de paramètres d'état  $X_1 \dots X_n$  suffisant pour la description de l'état macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Les autres paramètres  $Y$  d'état du système à l'équilibre thermodynamique s'expriment en fonction des variables d'état selon des **équations d'état** de la forme :  $f(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$ .

# Équation d'état

## Définition (Équation d'état)

Un **ensemble de variables d'état** est un ensemble de paramètres d'état  $X_1 \dots X_n$  suffisant pour la description de l'état macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Les autres paramètres  $Y$  d'état du système à l'équilibre thermodynamique s'expriment en fonction des variables d'état selon des **équations d'état** de la forme :  $f(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$ .

les paramètres d'état sont en rouge

# Équation d'état

## Définition (Équation d'état)

Un **ensemble de variables d'état** est un ensemble de paramètres d'état  $X_1 \dots X_n$  suffisant pour la description de l'état macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Les autres paramètres  $Y$  d'état du système à l'équilibre thermodynamique s'expriment en fonction des variables d'état selon des **équations d'état** de la forme :  $f(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$ .

les paramètres d'état sont en rouge

- ▶  $F = k(l - l_0)$  pour un ressort

# Équation d'état

## Définition (Équation d'état)

Un **ensemble de variables d'état** est un ensemble de paramètres d'état  $X_1 \dots X_n$  suffisant pour la description de l'état macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Les autres paramètres  $Y$  d'état du système à l'équilibre thermodynamique s'expriment en fonction des variables d'état selon des **équations d'état** de la forme :  $f(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$ .

les paramètres d'état sont en rouge

- ▶  $F = k(l - l_0)$  pour un ressort
- ▶  $Q = CU$  pour un condensateur

# Équation d'état

## Définition (Équation d'état)

Un **ensemble de variables d'état** est un ensemble de paramètres d'état  $X_1 \dots X_n$  suffisant pour la description de l'état macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Les autres paramètres  $Y$  d'état du système à l'équilibre thermodynamique s'expriment en fonction des variables d'état selon des **équations d'état** de la forme :  $f(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$ .

les paramètres d'état sont en rouge

- ▶  $F = k(l - l_0)$  pour un ressort
- ▶  $Q = CU$  pour un condensateur
- ▶  $PV = nRT$  pour un gaz parfait (on verra plus tard)

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
  - 4.1 Équilibre thermodynamique et équation d'état
  - 4.2 Transformations d'un système thermodynamique
  - 4.3 Phases condensées incompressibles et indilatables
  - 4.4 Gaz
5. Corps pur diphasé

## Définition (Transformation)

Une **transformation** d'un système est une évolution entre deux états d'équilibre thermodynamique s'accompagnant de la variation d'un ou plusieurs paramètres d'état. Elle est dite :

**isotherme** si la **température** est définie et stationnaire au cours de la transformation,

**isobare** si la **pression** est définie et stationnaire au cours de la transformation,

**isochore** si le **volume** est stationnaire au cours de la transformation.

On considérera également des transformations :

**monotherme** si le système est en contact avec une **source idéale de température** (aussi nommée thermostat) de température stationnaire. La **température** du système sera donc identique aux équilibres initial et final.

**monobare** si le système est en contact avec une **source idéale de pression** de pression stationnaire. La **pression** du système sera donc identique aux équilibres initial et final.

# Exemples

- ▶ la cuisson dans un bain marie sera une transformation isotherme et isobare

# Exemples

- ▶ la cuisson dans un bain marie sera une transformation isotherme et isobare
- ▶ dans un autocuiseur, elle sera isochore

# Exemples

- ▶ la cuisson dans un bain marie sera une transformation isotherme et isobare
- ▶ dans un autocuiseur, elle sera isochore
- ▶ la compression d'un gaz dans une pompe à vélo sera une transformation quasi-adiabatique

# Exemples

- ▶ la cuisson dans un bain marie sera une transformation isotherme et isobare
- ▶ dans un autocuiseur, elle sera isochore
- ▶ la compression d'un gaz dans une pompe à vélo sera une transformation quasi-adiabatique
- ▶ ~~X~~ une transformation **adiabatique** ne pourra quasiment jamais être **isotherme** (sauf si rien n'évolue)

# Exemples

- ▶ la cuisson dans un bain marie sera une transformation isotherme et isobare
- ▶ dans un autocuiseur, elle sera isochore
- ▶ la compression d'un gaz dans une pompe à vélo sera une transformation quasi-adiabatique
- ▶ ~~Non~~ une transformation **adiabatique** ne pourra quasiment jamais être **isotherme** (sauf si rien n'évolue)
- ▶ toute transformation en contact avec l'atmosphère sera monobare et monotherme si on attend assez longtemps pour revenir à l'équilibre  
 $P = P^\circ$  et  $T = T_{\text{ambiante}}$

# Exemples

- ▶ la cuisson dans un bain marie sera une transformation isotherme et isobare
- ▶ dans un autocuiseur, elle sera isochore
- ▶ la compression d'un gaz dans une pompe à vélo sera une transformation quasi-adiabatique
- ▶ ~~Non~~ une transformation **adiabatique** ne pourra quasiment jamais être **isotherme** (sauf si rien n'évolue)
- ▶ toute transformation en contact avec l'atmosphère sera monobare et monotherme si on attend assez longtemps pour revenir à l'équilibre  $P = P^\circ$  et  $T = T_{\text{ambiante}}$
- ▶  $T$  et  $P$  ne sont pas nécessairement définies (*ie* uniformes) au cours d'une transformation monotherme/monobare : exemple d'une explosion

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
  - 4.1 Équilibre thermodynamique et équation d'état
  - 4.2 Transformations d'un système thermodynamique
  - 4.3 Phases condensées incompressibles et indilatables
  - 4.4 Gaz
5. Corps pur diphasé

modèle le plus simplifié possible, de compacité maximale

modèle le plus simplifié possible, de compacité maximale

## Équation d'état

L'équation d'état d'une phase condensée idéale est :

$$V = nV_m \quad \text{ou de manière équivalente: } V = m\upsilon$$

avec  $V_m$  le **volume molaire** et  $\upsilon$  le **volume massique** caractéristiques du corps considéré et constants.

Elle est donc :

**incompressible** son volume ne varie pas avec la pression

**indilatable** son volume ne varie pas avec la température

## Équation d'état

L'équation d'état d'une phase condensée idéale est :

$$V = nV_m \quad \text{ou de manière équivalente: } V = mv$$

avec  $V_m$  le **volume molaire** et  $v$  le **volume massique** caractéristiques du corps considéré et constants.

Elle est donc :

**incompressible** son volume ne varie pas avec la pression

**indilatable** son volume ne varie pas avec la température

- ▶  $v = V_m/M$  avec  $M$  la masse molaire pour un corps pur
- ▶ typiquement  $\rho \simeq 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (pour  $H_2O_{(l)}$ )
- ▶  $V_m$  n'est jamais rigoureusement constant : pour  $H_2O_{(l)}$  la compressibilité est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$  et le coefficient de dilatation de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

## 1. Échelles d'études

## 2. Description d'un système thermodynamique

## 3. États de la matière

## 4. Équation d'état d'un système thermodynamique

### 4.1 Équilibre thermodynamique et équation d'état

### 4.2 Transformations d'un système thermodynamique

### 4.3 Phases condensées incompressibles et indilatables

### 4.4 Gaz

## 5. Corps pur diphasé

# Modèle du gaz parfait

# Modèle du gaz parfait

- ▶  $V$  peut ici varier avec  $P$  et  $T$

# Modèle du gaz parfait

- ▶  $V$  peut ici varier avec  $P$  et  $T$
- ▶ à  $n$  constant, une augmentation de  $T$  peut conduire à une augmentation de  $P$  à  $V$  constant, à une augmentation de  $V$  à  $P$  constant, ou d'autres possibilités

# Modèle du gaz parfait

- ▶  $V$  peut ici varier avec  $P$  et  $T$
- ▶ à  $n$  constant, une augmentation de  $T$  peut conduire à une augmentation de  $P$  à  $V$  constant, à une augmentation de  $V$  à  $P$  constant, ou d'autres possibilités

## Équation d'état

Un gaz suit la loi du gaz parfait s'il est décrit par l'équation d'état :

$$PV = nRT \quad \text{ou de manière équivalente: } PV_m = RT$$

# Modèle du gaz parfait

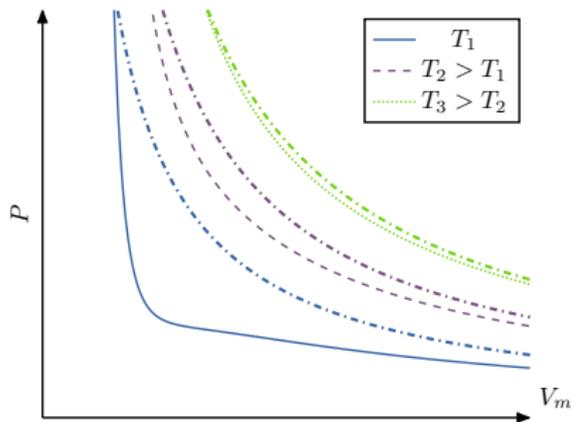
## Équation d'état

Un gaz suit la loi du gaz parfait s'il est décrit par l'équation d'état :

$$PV = nRT \quad \text{ou de manière équivalente: } PV_m = RT$$

- ▶  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  constante des gaz parfaits,  $T$  en K,  $P$  en Pa,  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $n$  en mol
- ▶ on peut écrire  $PV = Nk_B T$  avec  $N$  le nombre de molécules
- ▶ on néglige les interactions à distance entre molécules
- ▶ les molécules se comportent comme des billes dures subissant des collisions élastiques ponctuelles et instantanées quand elles se rencontrent
- ▶ la taille d'une molécule est négligeable devant la distance caractéristique entre deux molécules

# Isothermes en coordonnées de Clapeyron

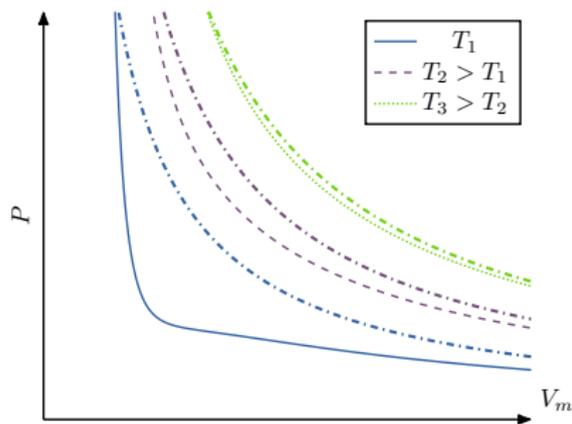


- ▶ on étudie les variations de  $P$  quand on fait varier  $V$  en maintenant  $T$  constante avec un thermostat
- ▶ on trace un réseau d'**isothermes en coordonnées de Clapeyron** ( $P$  en fonction de  $V$ )
- ▶ pour un gaz parfait  $PV = cste$  : **hyperbole**
- ▶ on recherchera d'autres équations d'état plus précises pour se rapprocher du gaz réel : exemple du gaz de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

avec  $a$  et  $b$  qui dépendent du gaz (contrairement au GP pour lequel l'équation est la même quelle que soit la molécule)

# Isothermes en coordonnées de Clapeyron

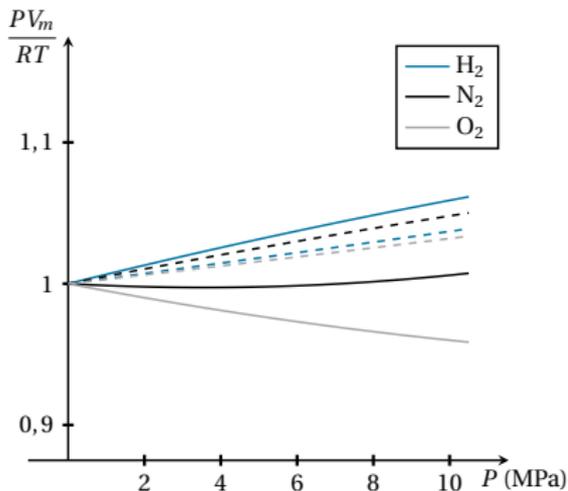


- ▶  $T_3 > T_2 > T_1$
- ▶ GP en pointillés
- ▶ allure d'un gaz réel en continu
- ▶ gaz réel proche du GP pour
  - ▶  $T$  élevée
  - ▶  $P$  faible ou  $V$  élevé

*ie* quand les interactions à distance deviennent négligeables

# Température

- ▶ on étudie le produit  $PV$  en fonction de  $P$  sur une isotherme (coordonnées d'Amagat)
- ▶ test du caractère parfait : droite horizontale pour un GP

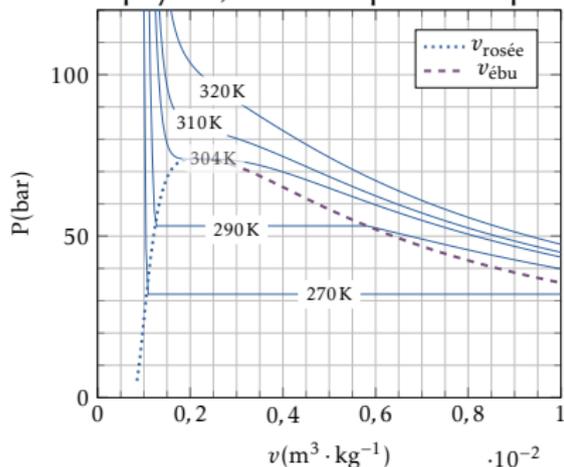


Les courbes en trait plein correspondent à  $T = 300$ , celles en traits interrompus à  $T = 600$  K.

- ▶ tous les gaz tendent la même limite  $P$  tend vers 0, qui doit aussi être celle du GP
- ▶ on définit la température à l'aide de  $\lim_{P \rightarrow 0} PV$  sur une isotherme
- ▶ on choisit comme référence le point triple de l'eau ( $T = 273,16$  K, ce qui fixe  $R$ )

# Du gaz à la phase condensée

en Clapeyron, à des températures plus basses qu'à la courbe précédente

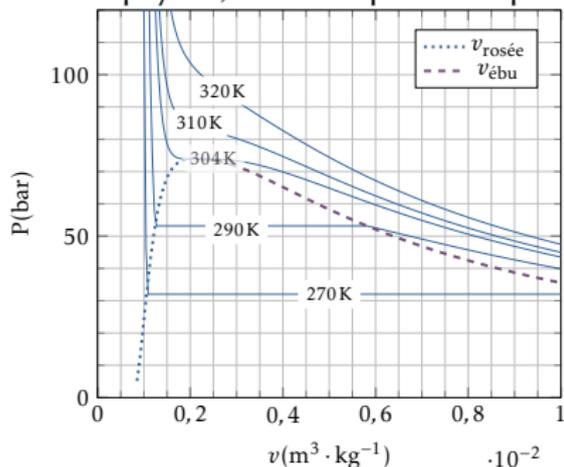


Transition liquide-gaz de  $\text{CO}_2$  (g)

- ▶  $P$  faible et  $V$  élevé : hyperboles du GP
- ▶  $P$  élevée et  $V$  faible : liquide pratiquement indilatable/incompressible
- ▶ palier à  $P = \text{cste}$  quand liquide et gaz coexistent (pour  $T$  suffisamment faible)

# Du gaz à la phase condensée

en Clapeyron, à des températures plus basses qu'à la courbe précédente



Transition liquide-gaz de  $\text{CO}_2$  (g)

- ▶  $P$  faible et  $V$  élevé : hyperboles du GP
- ▶  $P$  élevée et  $V$  faible : liquide pratiquement indilatable/incompressible
- ▶ palier à  $P = \text{cste}$  quand liquide et gaz coexistent (pour  $T$  suffisamment faible)

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé

pour une machine thermique on utilisera :

- ▶ des changements d'état chimiques (combustion du charbon/gaz) ou nucléaires (fission de  $^{235}\text{U}$ ) pour produire de l'énergie thermique

pour une machine thermique on utilisera :

- ▶ des changements d'état chimiques (combustion du charbon/gaz) ou nucléaires (fission de  $^{235}\text{U}$ ) pour produire de l'énergie thermique
- ▶ des changements d'état physique (vaporisation, détente d'un gaz) pour convertir une énergie thermique en énergie mécanique

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé
  - 5.1 Généralités
  - 5.2 Diagramme P,T
  - 5.3 Étude de l'équilibre liquide/vapeur en coordonnées de Clapeyron

Échelles d'études

Description d'un système thermodynamique

États de la matière

Équation d'état d'un système thermodynamique

**Corps pur diphasé**

**Généralités**

Diagramme P,T

Étude de l'équilibre liquide/vapeur en coordonnées de Clapeyron

- ▶ H<sub>2</sub>O peut être sous forme solide/liquide/gazeuse

- ▶ H<sub>2</sub>O peut être sous forme solide/liquide/gazeuse
- ▶ sous quelles conditions de pression/température ?

## Modèle

Le système étudié, noté  $S$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

## Modèle

Le système étudié, noté  $S$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

## Modèle

Le système étudié, noté  $S$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

- ▶ corps pur simple : Hg, Sn

## Modèle

Le système étudié, noté  $S$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

- ▶ corps pur simple : Hg, Sn
- ▶ corps pur composé : H<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>

## Modèle

Le système étudié, noté  $S$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

- ▶ corps pur simple : Hg, Sn
- ▶ corps pur composé : H<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>
- ▶ ☠ l'évaporation de l'eau en contact avec l'atmosphère ne rentre pas dans ce cadre (on en dira un mot néanmoins)

## Modèle

Le système étudié, noté  $S$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

- ▶ corps pur simple : Hg, Sn
- ▶ corps pur composé : H<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>
- ▶ ☠ l'évaporation de l'eau en contact avec l'atmosphère ne rentre pas dans ce cadre (on en dira un mot néanmoins)
- ▶ la masse volumique  $\rho$ , l'énergie interne massique  $u$  sont différentes dans les deux phases

## Modèle

Le système étudié, noté  $\mathcal{S}$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

- ▶ corps pur simple : Hg, Sn
- ▶ corps pur composé : H<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>
- ▶ ☠ l'évaporation de l'eau en contact avec l'atmosphère ne rentre pas dans ce cadre (on en dira un mot néanmoins)
- ▶ la masse volumique  $\rho$ , l'énergie interne massique  $u$  sont différentes dans les deux phases
- ▶ ces changements d'état sont des exemples de transitions de phase, comme les transitions supraconducteur ou non, ferromagnétique ou non

## Modèle

Le système étudié, noté  $\mathcal{S}$ , sera un système fermé constitué d'un seul corps pur hétérogène composé de plusieurs phases uniformes dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  uniformes.

- ▶ corps pur simple : Hg, Sn
- ▶ corps pur composé : H<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>
- ▶ ☠ l'évaporation de l'eau en contact avec l'atmosphère ne rentre pas dans ce cadre (on en dira un mot néanmoins)
- ▶ la masse volumique  $\rho$ , l'énergie interne massique  $u$  sont différentes dans les deux phases
- ▶ ces changements d'état sont des exemples de transitions de phase, comme les transitions supraconducteur ou non, ferromagnétique ou non
- ▶ les liquides ne devront pas être trop profonds pour avoir  $P$  uniforme

# Vocabulaire

**vaporisation** ébullition de l'eau, vaporisation de l'alcool médicinal

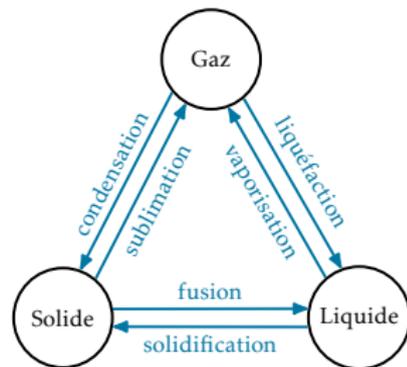
**liquéfaction** condensation de la buée, récupération de l'alcool dans une distillation

**fusion** de la glace, d'un métal chauffé

**solidification** gel de l'eau, neige, soudure

**sublimation** de la neige dans un air sec, de  $\text{CO}_2(s)$

**condensation** formation de la neige dans les nuages, dépôt de la suie dans une cheminée



# Vocabulaire

- ▶ pour un corps pur liquide dans les conditions standard ( $\text{H}_2\text{O}$ ), on parle de condensation au lieu de liquéfaction, et le gaz est nommé vapeur
- ▶ le gaz sera toujours monophasé, le liquide le plus souvent monophasé (sauf  ${}^4\text{He}_{(l)}$ ), le solide existera souvent sous plusieurs phases nommées **variétés allotropiques** qui diffèrent par leur réseau cristallin (plus de 15 pour  $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ )

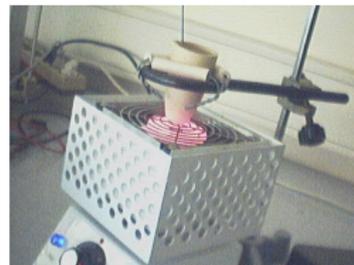
1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé
  - 5.1 Généralités
  - 5.2 Diagramme P,T
  - 5.3 Étude de l'équilibre liquide/vapeur en coordonnées de Clapeyron

- ▶ on a vu qu'on passe continument du gaz au liquide par un palier  $P = \text{cste}$ ,  $T = \text{cste}$  avec  $V$  qui diminue

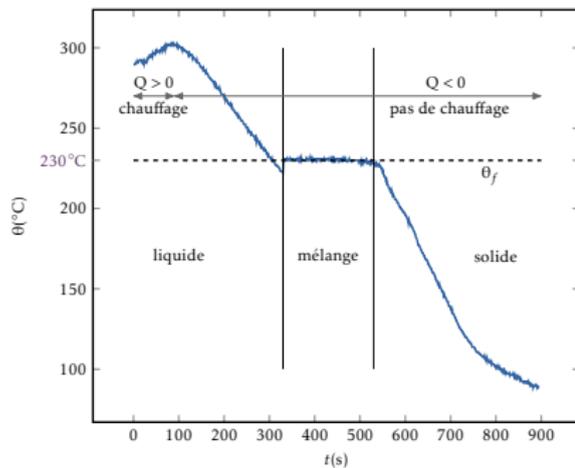
- ▶ on a vu qu'on passe continument du gaz au liquide par un palier  $P = \text{cste}$ ,  $T = \text{cste}$  avec  $V$  qui diminue
- ▶ en effet, quand deux phases distinctes coexistent, les deux équations d'état doivent être vérifiées : à l'intersection de deux surfaces  $f(P, V, T) = 0$  différentes dans l'espace  $P, V, T$

# Solidification isobare de Sn

- ▶ on chauffe de l'étain jusqu'à la fusion
- ▶ on suit la température lors du refroidissement à l'air libre
- ▶ transformations lentes et **isobares**

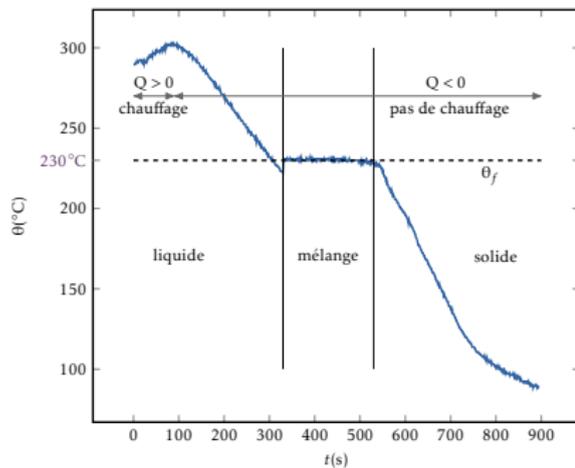


# Solidification isobare de Sn



Courbe d'analyse thermique

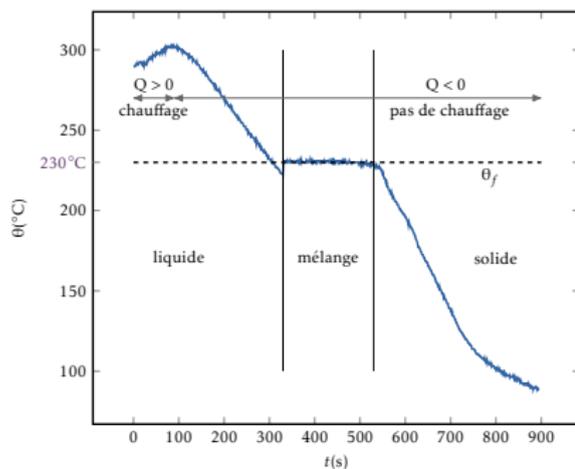
# Solidification isobare de Sn



Courbe d'analyse thermique

► liquide seul pour  $\theta > 230^\circ\text{C}$

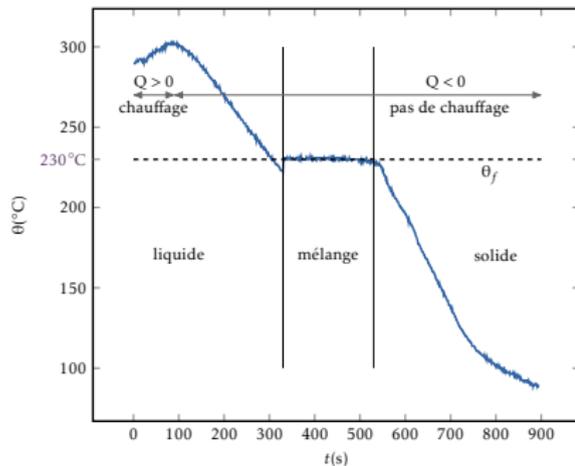
# Solidification isobare de Sn



## Courbe d'analyse thermique

- ▶ liquide seul pour  $\theta > 230^{\circ}\text{C}$
- ▶ solide seul pour  $\theta < 230^{\circ}\text{C}$

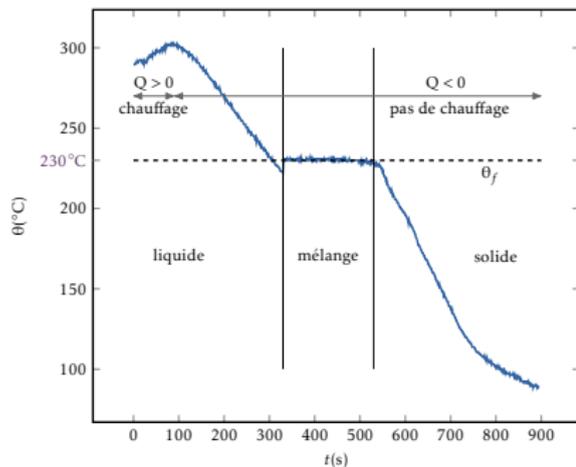
# Solidification isobare de Sn



## Courbe d'analyse thermique

- ▶ liquide seul pour  $\theta > 230^\circ\text{C}$
- ▶ solide seul pour  $\theta < 230^\circ\text{C}$
- ▶ palier de coexistence pour  $\theta = 230^\circ\text{C}$

# Solidification isobare de Sn



## Courbe d'analyse thermique

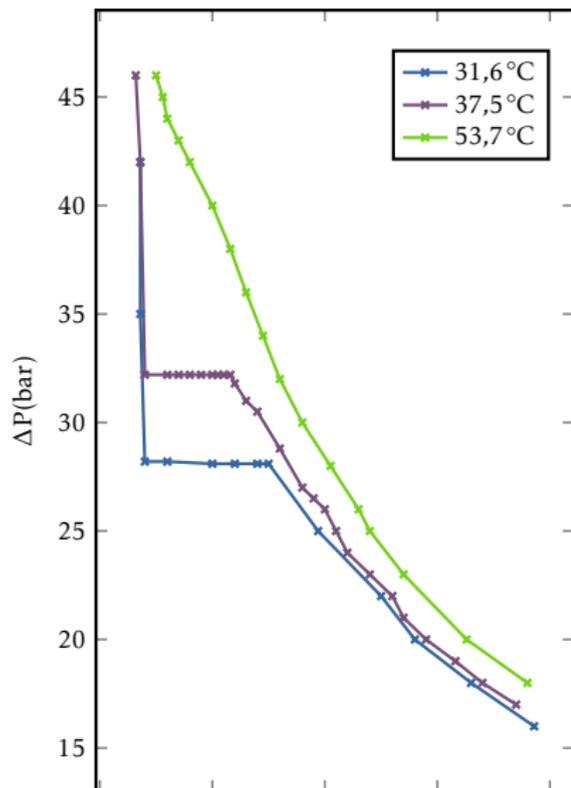
- ▶ liquide seul pour  $\theta > 230^\circ\text{C}$
- ▶ solide seul pour  $\theta < 230^\circ\text{C}$
- ▶ palier de coexistence pour  $\theta = 230^\circ\text{C}$
- ▶ état **métastable** : liquide pour  $\theta \lesssim 230^\circ\text{C}$

# Vaporisation isotherme d'un liquide

- ▶ on **comprime** SF<sub>6</sub> à  $T = \text{cste}$   
(bain thermostaté)
- ▶ transformations lentes et  
**isothermes**

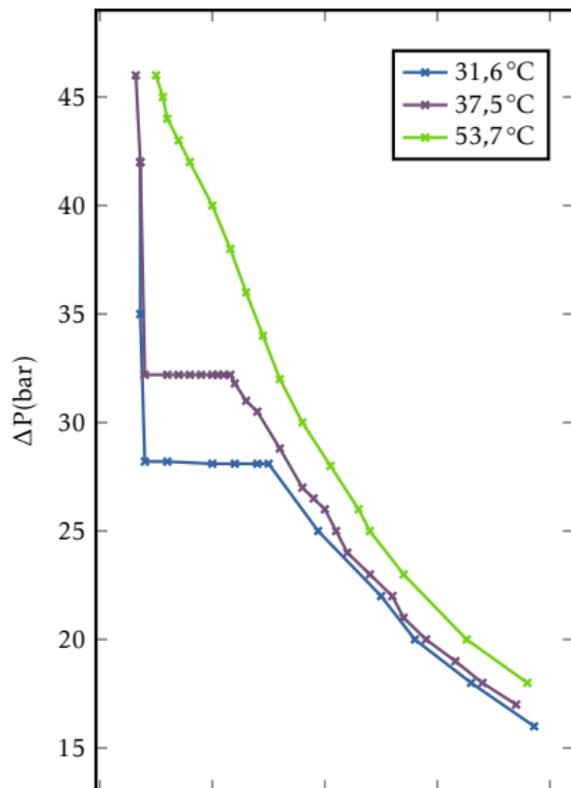


# Vaporisation isotherme d'un liquide



## Isothermes d'Andrews

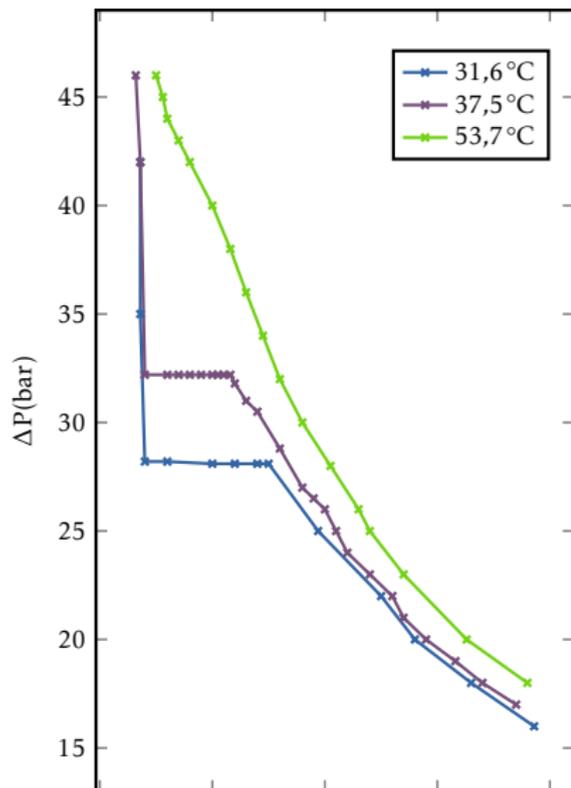
# Vaporisation isotherme d'un liquide



## Isothermes d'Andrews

- ▶ liquide seul pour  $P > P_s$  :  
compression augmente  $P$

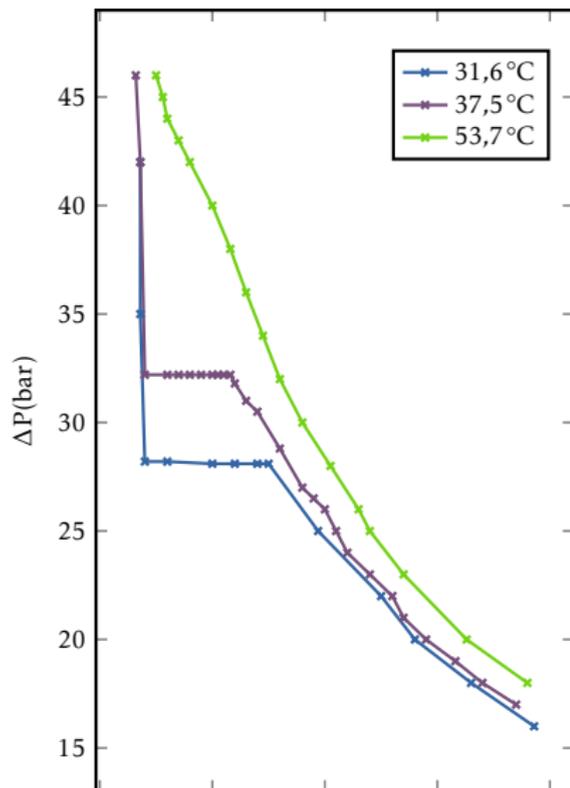
# Vaporisation isotherme d'un liquide



## Isothermes d'Andrews

- ▶ liquide seul pour  $P > P_s$  :  
compression augmente  $P$
- ▶ gaz seul pour  $P < P_s$  :  
compression augmente  $P$

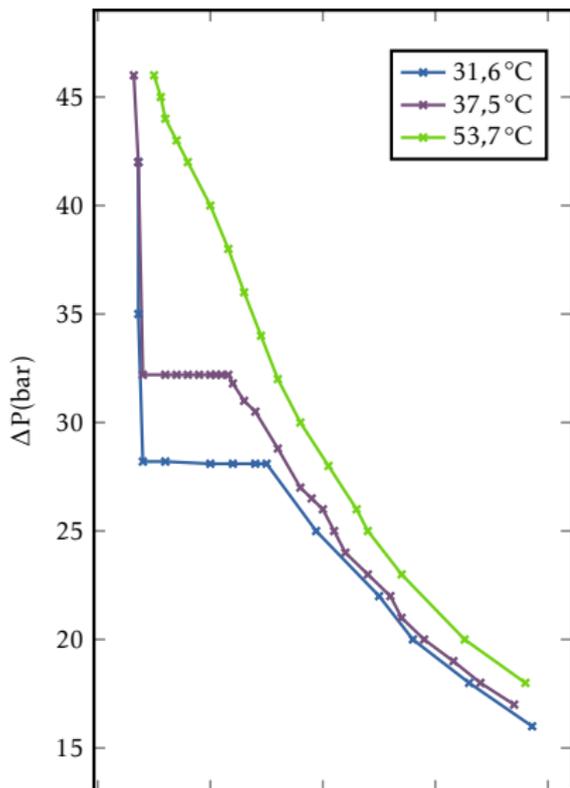
# Vaporisation isotherme d'un liquide



## Isothermes d'Andrews

- ▶ liquide seul pour  $P > P_s$  : compression augmente  $P$
- ▶ gaz seul pour  $P < P_s$  : compression augmente  $P$
- ▶ palier de coexistence pour  $P = P_s$ , **comme pour liquide/solide** : compression enrichit le mélange en liquide

# Vaporisation isotherme d'un liquide



## Isothermes d'Andrews

- ▶ liquide seul pour  $P > P_s$  : compression augmente  $P$
- ▶ gaz seul pour  $P < P_s$  : compression augmente  $P$
- ▶ palier de coexistence pour  $P = P_s$ , **comme pour liquide/solide** : compression enrichit le mélange en liquide
- ▶ **différence** avec solide/liquide : il existe  $\theta_c$  au delà de laquelle on n'observe plus de palier

# Généralisation

on admet que pour tout changement d'état :

## Diagramme $P, T$ du corps pur

Un corps pur coexistant à l'équilibre thermodynamique sous deux phases distinctes est dit **diphasé**. Sa température  $T$  et sa pression  $P$  d'équilibre sont alors reliées. On peut définir une **pression d'équilibre**  $P_e(T)$  ou de manière équivalente, une **température d'équilibre**  $T_e(P)$ .

Les changements d'état  $l \leftrightarrow s$ ,  $l \leftrightarrow v$  et  $s \leftrightarrow v$ , nommés **transitions de phase**, s'effectuent à **pression et température constantes**.

# Construction

on construit **expérimentalement** la courbe  $P_e(T)$  point par point en cherchant les paliers

# Construction

## Plan $P, T$

Le diagramme  $(P, T)$  d'un corps pur représente le régionnement du plan  $P, T$  en

- ▶ zones **d'existence exclusive** des phases : solide, liquide, vapeur,
- ▶ délimitées par les **courbes de coexistence** : courbe de sublimation  $s \leftrightarrow v$ , fusion  $s \leftrightarrow l$  et vaporisation  $l \leftrightarrow v$ .

On nomme :

**Point triple** le point d'intersection des trois courbes de coexistence. La température et la pression  $y$  sont fixées, caractéristiques du corps pur.

**Point critique** le point limitant la courbe de vaporisation aux grandes pressions, grandes températures. La température et la pression  $y$  sont fixées, caractéristiques du corps pur.

# Points caractéristiques

## Points triples

Quelques points triples :

	$T_{III}$ (K)	$P_{III}$
$H_2O$	273,16	613 Pa
$O_2$	54,4	146 Pa
$CO_2$	216,6	5,1 bar

## Points critiques

Quelques points critiques :

	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)
$H_2O$	647,3	220 bar
$O_2$	154,3	49,71 bar
$CO_2$	304	72,8 bar
$SF_6$	318,7	37,6 bar

# Allure générale

pour la plupart des corps purs, au point triple :

- ▶ la pente de la courbe de fusion est quasiment verticale, de pente très souvent positive (montré l'année prochaine)
- ▶ la pente de la courbe de sublimation est supérieure à celle de vaporisation, elles sont toutes deux positives

# Allure générale

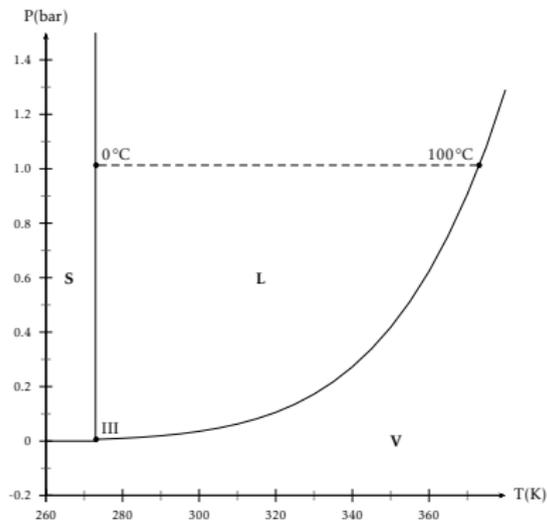
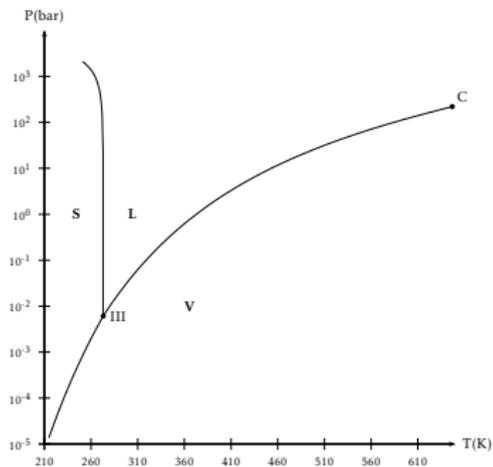
pour la plupart des corps purs, au point triple :

- ▶ la pente de la courbe de fusion est quasiment verticale, de pente très souvent positive (montré l'année prochaine)
- ▶ la pente de la courbe de sublimation est supérieure à celle de vaporisation, elles sont toutes deux positives

pour H<sub>2</sub>O

- ▶ la pente de la courbe de fusion est **négative** (lié à la plus faible densité de la glace)
- ▶ le point triple définit le K
- ▶ les points de vaporisation et fusion à 1 bar définissaient le degré centigrade

# Courbes pour H<sub>2</sub>O



# Trajet des manipulations

**Fusion de Sn** traversée isobare de la courbe de fusion

**Compressions de SF<sub>6</sub>** traversée isotherme de la courbe de vaporisation  
pour  $T \leq T_c$

1. Échelles d'études
2. Description d'un système thermodynamique
3. États de la matière
4. Équation d'état d'un système thermodynamique
5. Corps pur diphasé
  - 5.1 Généralités
  - 5.2 Diagramme P,T
  - 5.3 Étude de l'équilibre liquide/vapeur en coordonnées de Clapeyron

# Pression de vapeur saturante

## Définition (Vapeurs saturante et sèche)

On nomme **pression de vapeur saturante**  $P_s(T)$  la pression d'un corps pur à l'équilibre thermodynamique coexistant dans les états liquide et gazeux. Elle ne dépend que de la température.

La vapeur en équilibre avec le liquide est dite **saturante**. Elle est dite **sèche** quand le corps pur est tout entier à l'état gazeux.

# Pression de vapeur saturante

## Définition (Vapeurs saturante et sèche)

On nomme **pression de vapeur saturante**  $P_s(T)$  la pression d'un corps pur à l'équilibre thermodynamique coexistant dans les états liquide et gazeux. Elle ne dépend que de la température.

La vapeur en équilibre avec le liquide est dite **saturante**. Elle est dite **sèche** quand le corps pur est tout entier à l'état gazeux.

- ▶ pour une vapeur sèche : équation d'état reliant  $P, V, T$  (gaz parfait mauvais quand on est proche de la liquéfaction)

# Pression de vapeur saturante

## Définition (Vapeurs saturante et sèche)

On nomme **pression de vapeur saturante**  $P_s(T)$  la pression d'un corps pur à l'équilibre thermodynamique coexistant dans les états liquide et gazeux. Elle ne dépend que de la température.

La vapeur en équilibre avec le liquide est dite **saturante**. Elle est dite **sèche** quand le corps pur est tout entier à l'état gazeux.

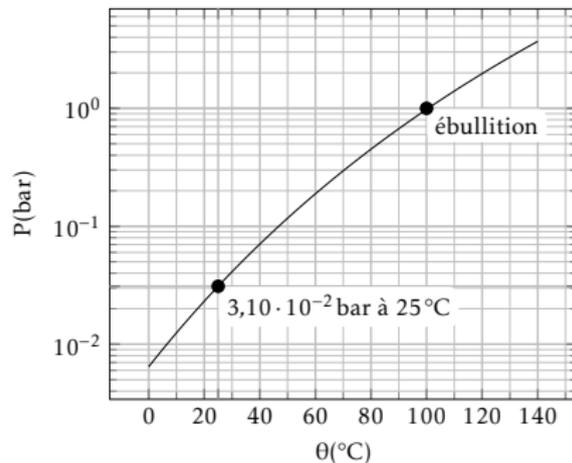
- ▶ pour une vapeur sèche : équation d'état reliant  $P$ ,  $V$ ,  $T$  (gaz parfait mauvais quand on est proche de la liquéfaction)
- ▶ pour un corps pur diphasé :  $P = P_s(T)$  indépendamment de  $V$

# Formule de Rankine

## Formule de Rankine

Pour  $0\text{ °C} \leq \theta \leq 150\text{ °C}$ , avec  $T$  en K et  $P_0 = 1\text{ atm} = 1,013\text{ bar}$ , la pression de vapeur saturante de l'eau est donnée par :

$$\ln \frac{P_S(T)}{P_0} = 13,7 - \frac{5120}{T}$$



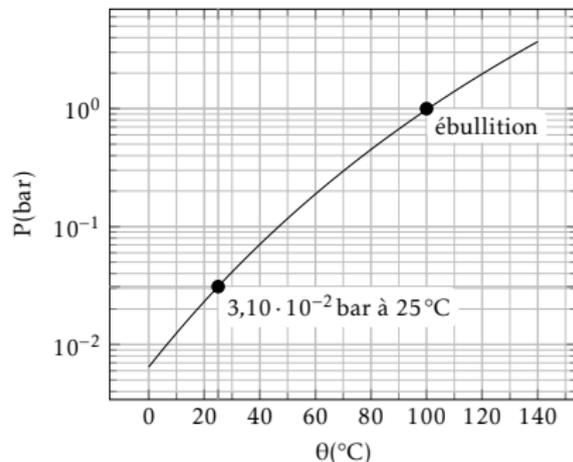
# Formule de Rankine

## Formule de Rankine

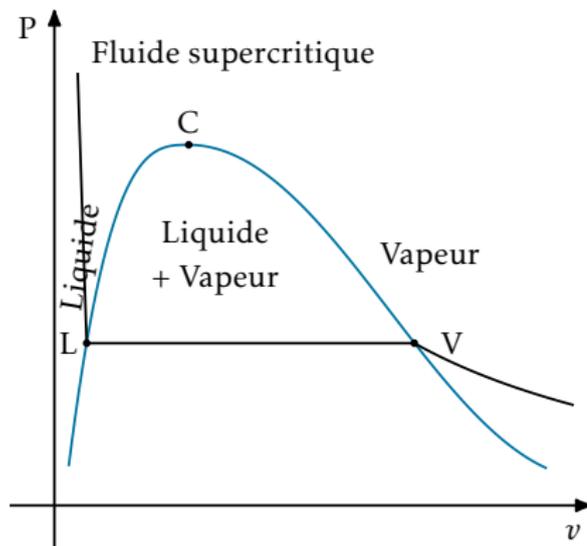
Pour  $0\text{ °C} \leq \theta \leq 150\text{ °C}$ , avec  $T$  en K et  $P_0 = 1\text{ atm} = 1,013\text{ bar}$ , la pression de vapeur saturante de l'eau est donnée par :

$$\ln \frac{P_S(T)}{P_0} = 13,7 - \frac{5120}{T}$$

formule semi-empirique

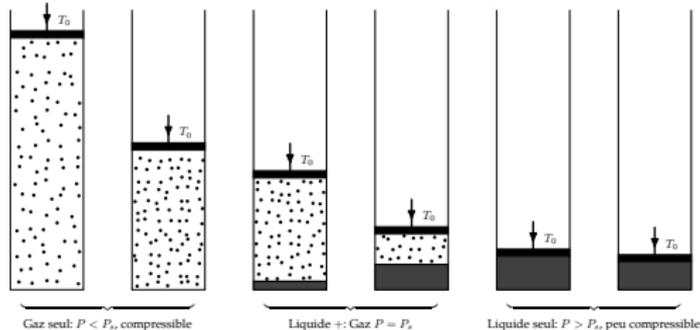


# Isothermes d'Andrews



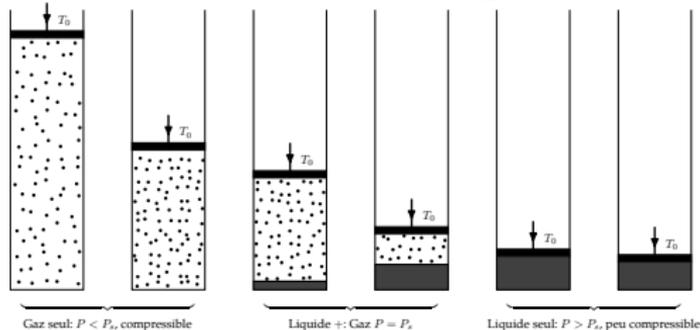
# Isothermes d'Andrews

compression **isotherme** d'un gaz à  $T < T_c$



# Isothermes d'Andrews

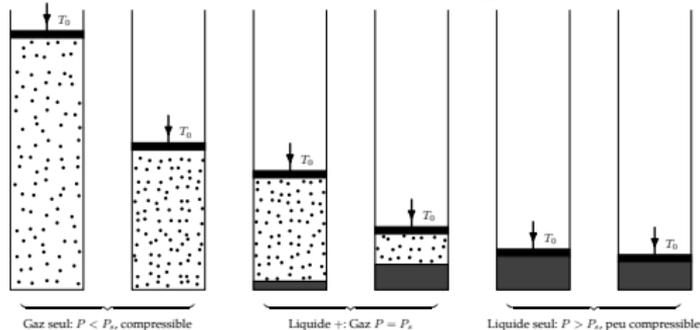
compression **isotherme** d'un gaz à  $T < T_c$



- première goutte de liquide sur la **courbe de rosée**

# Isothermes d'Andrews

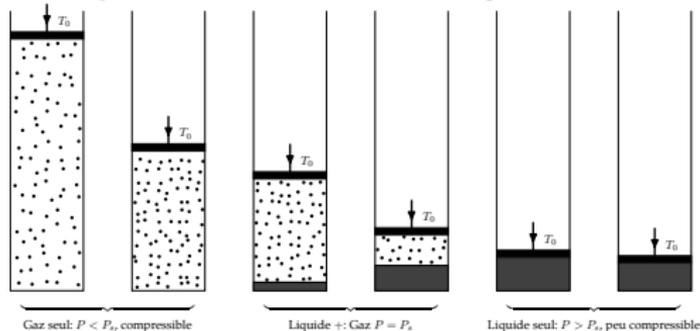
compression **isotherme** d'un gaz à  $T < T_c$



- ▶ première goutte de liquide sur la **courbe de rosée**
- ▶ le mélange s'enrichit en liquide quand  $v$  diminue

# Isothermes d'Andrews

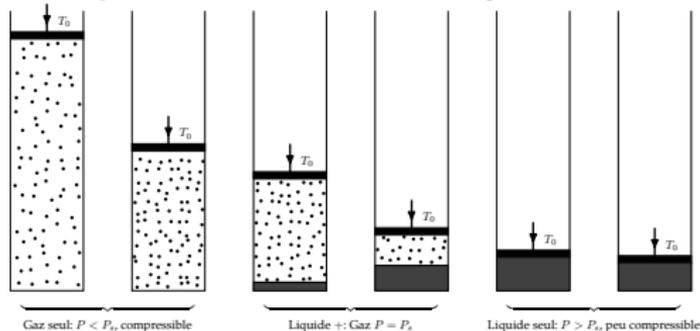
compression **isotherme** d'un gaz à  $T < T_c$



- ▶ première goutte de liquide sur la **courbe de rosée**
- ▶ le mélange s'enrichit en liquide quand  $v$  diminue
- ▶ la dernière bulle de vapeur disparaît sur la **courbe d'ébullition**

# Isothermes d'Andrews

compression **isotherme** d'un gaz à  $T < T_c$



- ▶ première goutte de liquide sur la **courbe de rosée**
- ▶ le mélange s'enrichit en liquide quand  $v$  diminue
- ▶ la dernière bulle de vapeur disparaît sur la **courbe d'ébullition**
- ▶ pour  $T > T_c$ , passage continu d'un fluide très compressible à un très peu compressible sans passer par un système diphasé

# Isothermes d'Andrews

chauffage **isochore** d'un gaz Expérience des **tubes de Natterer** <sup>1</sup>

---

1. J. Natterer (1821-1901), chimiste, physicien et médecin autrichien

# Isothermes d'Andrews

chauffage **isochore** d'un gaz Expérience des **tubes de Natterer** <sup>1</sup>

- ▶ chauffe à  $v < v_c$  : la proportion de liquide augmente jusqu'à 100%

---

1. J. Natterer (1821-1901), chimiste, physicien et médecin autrichien

# Isothermes d'Andrews

chauffage **isochore** d'un gaz Expérience des **tubes de Natterer** <sup>1</sup>

- ▶ chauffe à  $v < v_c$  : la proportion de liquide augmente jusqu'à 100%
- ▶ chauffe à  $v > v_c$  : la proportion de gaz augmente jusqu'à 100%

---

1. J. Natterer (1821-1901), chimiste, physicien et médecin autrichien

# Isothermes d'Andrews

chauffage **isochore** d'un gaz Expérience des **tubes de Natterer** <sup>1</sup>

- ▶ chauffe à  $v < v_c$  : la proportion de liquide augmente jusqu'à 100%
- ▶ chauffe à  $v > v_c$  : la proportion de gaz augmente jusqu'à 100%
- ▶ chauffe à  $v = v_c$  : passe au **fluide supercritique**

---

1. J. Natterer (1821-1901), chimiste, physicien et médecin autrichien

# Isothermes d'Andrews

chauffage **isochore** d'un gaz Expérience des **tubes de Natterer** <sup>1</sup>

- ▶ chauffe à  $v < v_c$  : la proportion de liquide augmente jusqu'à 100%
- ▶ chauffe à  $v > v_c$  : la proportion de gaz augmente jusqu'à 100%
- ▶ chauffe à  $v = v_c$  : passe au **fluide supercritique**
- ▶ problème de stockage des fluides en vase clos : si le titre en vapeur est trop faible, un chauffage conduit à 100% de liquide dont le chauffage conduit rapidement à une pression dangereuse

---

1. J. Natterer (1821-1901), chimiste, physicien et médecin autrichien

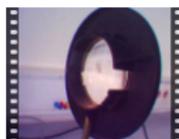
# Opalescence critique

- ▶ transition au volume critique



# Opalescence critique

- ▶ transition au volume critique
- ▶ phénomène d'**opalescence critique**.  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  ie compressibilité infinie : des grandes fluctuations de densité diffusent beaucoup la lumière



# Opalescence critique

- ▶ transition au volume critique
- ▶ phénomène d'**opalescence critique**.  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  ie compressibilité infinie : des grandes fluctuations de densité diffusent beaucoup la lumière
- ▶ le fluide supercritique est un très bon solvant qui perd cette propriété quand on baisse sa pression : décaféination par  $CO_2$  supercritique



# Ébullition et évaporation

les changements d'état de H<sub>2</sub>O qu'on observe ne font pas intervenir qu'un seul corps pur : ils se produisent en contact avec l'air

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

Détente de SF6

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

Détente de SF6

- ▶ on a toujours  $P_{(l)}(\text{SF}_6) = P_{(g)}(\text{SF}_6)$

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

Détente de SF6

- ▶ on a toujours  $P_{(l)}(SF6) = P_{(g)}(SF6)$
- ▶ une détente brutale le met hors d'équilibre

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

Détente de SF<sub>6</sub>

- ▶ on a toujours  $P_{(l)}(SF_6) = P_{(g)}(SF_6)$
- ▶ une détente brutale le met hors d'équilibre
- ▶ on observe l'**ébullition** de SF<sub>6(l)</sub> pour augmenter  $P(SF_6)$  et revenir à l'équilibre

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

$H_2O_{(l)}$  en contact avec une **atmosphère sèche** à  $P_0 : P_{(g)}(H_2O) = 0$  initialement

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

$H_2O_{(l)}$  en contact avec une **atmosphère sèche** à  $P_0 : P_{(g)}(H_2O) = 0$  initialement

- ▶ équilibre liquide vapeur réalisé pour  $P_{(g)}(H_2O) = P_s(T)$

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

$H_2O_{(l)}$  en contact avec une **atmosphère sèche** à  $P_0$  :  $P_{(g)}(H_2O) = 0$  initialement

- ▶ équilibre liquide vapeur réalisé pour  $P_{(g)}(H_2O) = P_s(T)$
- ▶ on a toujours  $P_{(l)} = P_0$  mais  $P_{(g)}(H_2O) < P_0$

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

$H_2O_{(l)}$  en contact avec une **atmosphère sèche** à  $P_0 : P_{(g)}(H_2O) = 0$  initialement

- ▶ équilibre liquide vapeur réalisé pour  $P_{(g)}(H_2O) = P_s(T)$
- ▶ on a toujours  $P_{(l)} = P_0$  mais  $P_{(g)}(H_2O) < P_0$
- ▶ pour  $P_0 > P_s(T)$  (ie  $\theta \leq 100^\circ C$ ) : seule la surface du liquide « est en déséquilibre » → évaporation jusqu'à  $P_{(g)}(H_2O) = P_s(T)$

# Ébullition et évaporation

## Définition (Ébullition et évaporation)

L'**évaporation** est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

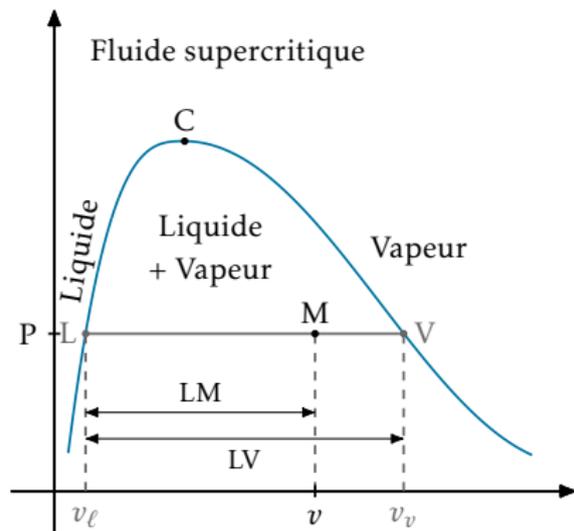
L'**ébullition** est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

$H_2O_{(l)}$  en contact avec une **atmosphère sèche** à  $P_0 : P_{(g)}(H_2O) = 0$  initialement

- ▶ équilibre liquide vapeur réalisé pour  $P_{(g)}(H_2O) = P_s(T)$
- ▶ on a toujours  $P_{(l)} = P_0$  mais  $P_{(g)}(H_2O) < P_0$
- ▶ pour  $P_0 > P_s(T)$  (ie  $\theta \leq 100^\circ C$ ) : seule la surface du liquide « est en déséquilibre » → évaporation jusqu'à  $P_{(g)}(H_2O) = P_s(T)$
- ▶ pour  $P_0 < P_s(T)$  : tout le liquide est « en déséquilibre » → ébullition jusqu'à  $P_{(g)}(H_2O) = P_s(T)$

# Composition d'un système diphasé

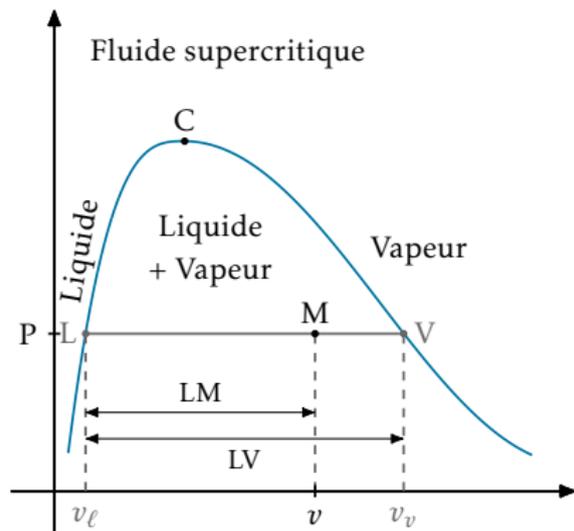
on peut lire graphiquement sur le palier d'une isotherme d'Andrews les proportions de liquide et de gaz :



# Composition d'un système diphasé

on peut lire graphiquement sur le palier d'une isotherme d'Andrews les proportions de liquide et de gaz :

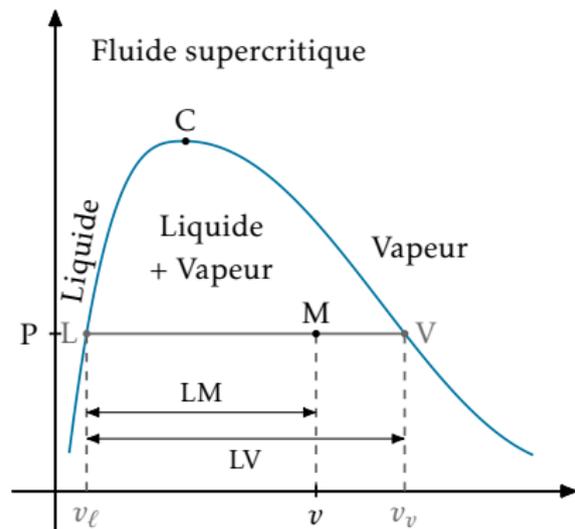
- ▶ sur la courbe d'ébullition  $v = v_\ell(T)$



# Composition d'un système diphasé

on peut lire graphiquement sur le palier d'une isotherme d'Andrews les proportions de liquide et de gaz :

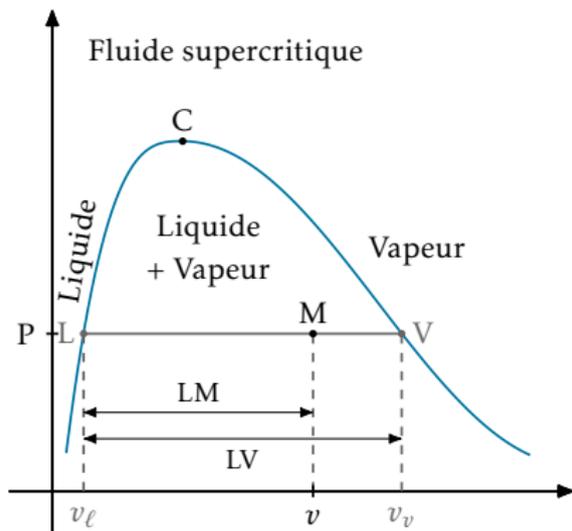
- ▶ sur la courbe d'ébullition  $v = v_\ell(T)$
- ▶ sur la courbe de rosée  $v = v_v(T)$



# Composition d'un système diphasé

on peut lire graphiquement sur le palier d'une isotherme d'Andrews les proportions de liquide et de gaz :

- ▶ sur la courbe d'ébullition  $v = v_\ell(T)$
- ▶ sur la courbe de rosée  $v = v_v(T)$
- ▶ pour un mélange  $v_\ell(T) \leq v \leq v_v(T)$



# Composition d'un système diphasé

## Définition (Titres massiques)

On nomme **titre massique en vapeur**, notée  $x_v$  (**resp. liquide**, notée  $x_l$ ) le rapport de la masse de vapeur sur la masse totale  $x_v = \frac{m_v}{m_v + m_l}$  (**resp.**  $x_l = \frac{m_l}{m_v + m_l}$ ).

# Composition d'un système diphasé

## Définition (Titres massiques)

On nomme **titre massique en vapeur**, notée  $x_v$  (resp. **liquide**, notée  $x_l$ ) le rapport de la masse de vapeur sur la masse totale  $x_v = \frac{m_v}{m_v+m_l}$  (resp.  $x_l = \frac{m_l}{m_v+m_l}$ ).

## Théorème (Théorème des moments)

*Le titre massique en vapeur s'exprime en fonction du volume massique global  $v$  du mélange hétérogène et des volumes massiques du liquide pur  $v_l(T)$  et de la vapeur seule  $v_v(T)$  selon :*

$$x_v = \frac{v - v_l(T)}{v_v(T) - v_l(T)} = \frac{LM}{LV}.$$

## Définition (Retards aux changements d'état)

On nomme :

**surfusion** la présence de liquide pour  $T < T_{\text{fus}}(P)$ , proche de la courbe de fusion.

**vapeur sursaturée** une vapeur présente pour  $T < T_{\text{vap}}(P)$ , proche de la courbe de vaporisation.

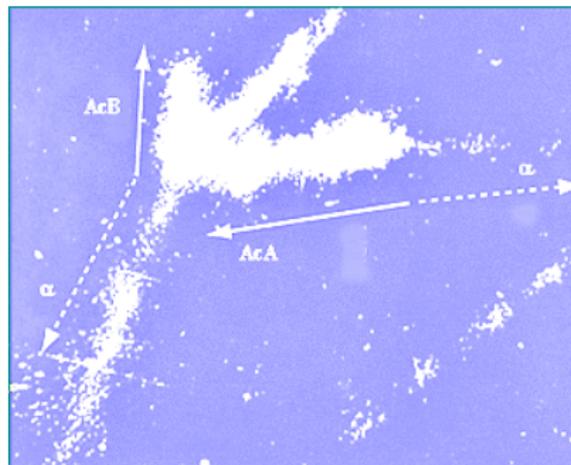
**liquide sursaturé** un liquide présent pour  $T > T_{\text{vap}}(P)$ , proche de la courbe de vaporisation.

Ces états sont dits **métastables** : ils disparaissent dès qu'on perturbe le système, mécaniquement ou en y introduisant un **germe** (de solidification, liquéfaction)

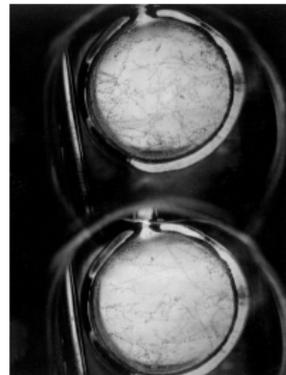
## Surfusions de Sn, H<sub>2</sub>O



vapeur sursaturée : chambre à brouillard pour la  
détection de particules chargées



liquide sursaturé : chambre à bulles pour la  
détection de particules chargées



- ▶ définitions des transformations (iso T/P,V mono T/P)
- ▶ définition de la température
- ▶ caractéristiques des transferts thermiques
- ▶ équation d'état du gaz parfait
- ▶ courbes de changement d'état : zones ( P,T ) isothermes en coordonnées de Clapeyron
- ▶ théorème des moments