

ORGANISATION DES APPAREILS ET DES SYSTÈMES:  
BASES PHYSIQUES DES MÉTHODES D'EXPLORATION  
ASPECTS FONCTIONNELS

**CARACTÉRISATION DES ÉTATS  
DE LA MATIÈRE GAZEUX ET  
LIQUIDE:  
APPROCHE THERMODYNAMIQUE**



Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832)

## CHAPITRE 1:

# SYSTÈME THERMODYNAMIQUE À L'ÉQUILIBRE

Cyril Pailler-Mattei  
(Laboratoire de Biophysique ISPBLyon1)  
**[cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr](mailto:cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr)**

# PLAN

**INTRODUCTION**

**ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE**

**SYSTÈME THERMODYNAMIQUE ET VARIABLES D'ÉTAT**

**EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE**

**ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A VOLUME CONSTANT**

**INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE**

**BILAN**

# INTRODUCTION

## 1. LA THERMODYNAMIQUE, QU'EST-CE QUE C'EST ?

La **thermodynamique** est le domaine des sciences physiques qui s'intéresse **aux échanges d'énergie** et aux **transformations de l'état des systèmes** qui les accompagnent.

Il existe plusieurs approches de la thermodynamique. L'approche historique, qui met l'accent sur l'unification des notions de travail et de chaleur, via celle d'énergie, et sur l'impossibilité physique de réaliser certaines transformations de **manière spontanée**. Cet aspect de la thermodynamique, dit **classique**, ne s'appuie sur **aucune hypothèse liée à la structure de la matière**. La thermodynamique classique se contente d'expliquer le comportement des systèmes thermodynamiques à **l'équilibre** en fonction de grandeurs telles que la température, le travail, l'énergie interne, l'entropie... Une seconde approche de la thermodynamique, l'approche **statistique**, consiste à étudier le comportement des systèmes au niveau **microscopique** et à identifier les grandeurs macroscopiques aux valeurs moyennes de certaines grandeurs microscopiques.

# INTRODUCTION

## 2. DESCRIPTION DES ÉTATS LIQUIDE ET GAZEUX (CORPS PUR)

Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique (corps pur simple et corps pur composé). Sa composition chimique est homogène et stable.

### 2.1. ASPECT MACROSCOPIQUE

Les états liquide et gazeux, également appelés **phases** liquide et gazeuse (vrai aussi pour l'état solide), sont communément caractérisés de la manière suivante:

- un liquide n'a **pas de forme propre** (il épouse la forme du récipient dans lequel il est contenu), mais il a un **volume propre invariable**.
- un gaz n'a **ni volume propre, ni forme propre** (il occupe l'ensemble du volume dans lequel il est contenu)

Les liquides et les gaz sont capables de s'écouler.

#### REMARQUE

Une **phase** est définie comme une quantité de matière entièrement homogène au point de vue physique et chimique.

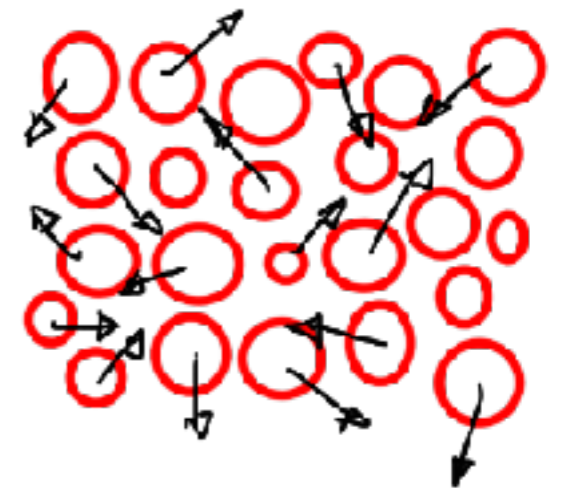
# INTRODUCTION

## 2.2. ASPECT MICROSCOPIQUE

A l'échelle de l'infiniment petit (échelle microscopique), la matière est constituée de particules élémentaires (atomes, molécules, ions). Ces particules sont perpétuellement en mouvement (agitation perpétuelle).

A cette échelle, les états liquide et gazeux (solide également) se différencient uniquement par leur structure :

Dans un **liquide**, les particules occupent des **positions aléatoires** les unes par rapport aux autres. La distance moyenne entre les particules est de l'ordre de la **taille des particules**. Dans les liquides il existe un ordre moléculaire à courte portée. Interactions entre les molécules: interactions électrostatiques, d'attraction ou de répulsion.



# INTRODUCTION

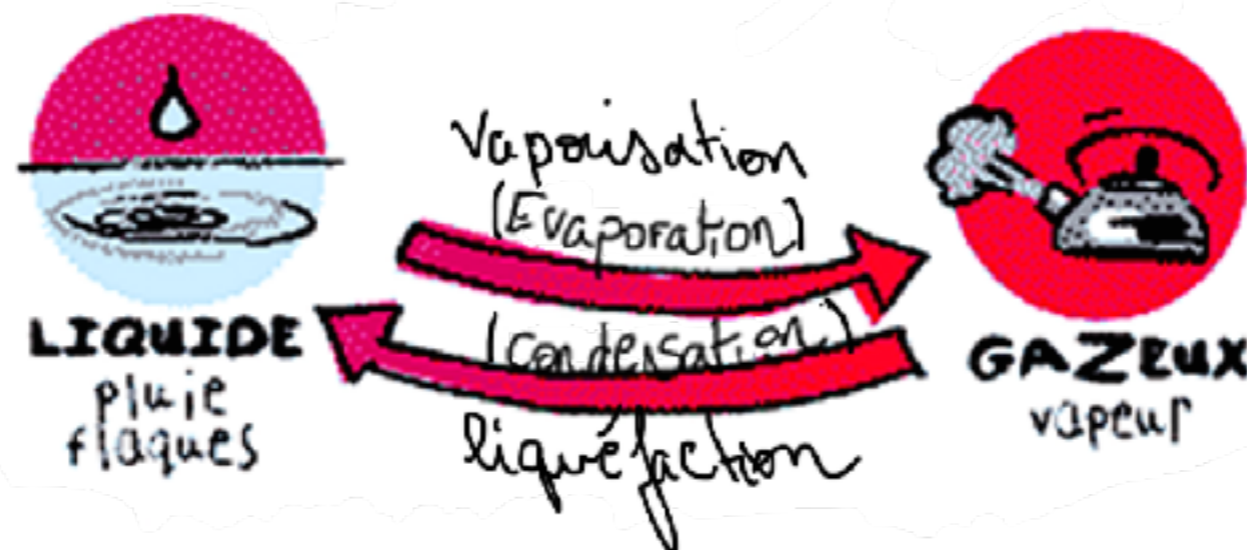
- Dans un **gaz**, la distance moyenne entre particules est bien **plus grande que leur taille**. Il n'existe **aucun ordre moléculaire** au sein d'un gaz.

Interactions entre les molécules: collisions entre les molécules (→ échanges de quantité de mouvement)



## 2.3. PASSAGE DE L'UN A L'AUTRE

Le passage de l'état liquide à l'état gazeux et *vice versa* est représenté sur le diagramme ci-dessous:



# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

L'étude des gaz à l'échelle microscopique (**théorie cinétique** des gaz) a été élaborée par James Maxwell en 1859, dans le cas des gaz parfaits. Cette théorie s'appuie sur le modèle moléculaire de la représentation des gaz et sur des considérations statistiques. Elle est à l'origine de l'interprétation fondamentale des concepts de **pression** et **température**.



James Clerk Maxwell (1814-1878)

## 1. LES HYPOTHÈSES DE LA THÉORIE CINÉTIQUE

- Le nombre de molécules contenues dans un volume macroscopique est très élevé.
- A l'**équilibre** le gaz est réparti de façon **homogène** dans tout l'espace qu'il occupe. C'est-à-dire que le nombre de molécules,  $N$ , par unité de volume,  $V$ , est uniforme dans tout l'espace occupé par le gaz.
- Les molécules sont en **mouvement désordonné permanent** (mouvement brownien), leur mouvement est **isotrope** (toutes les directions des vitesses sont équiprobables).
- Les chocs des molécules entre elles, ou sur les parois du volume qu'elles occupent, sont supposés élastiques  $\Rightarrow$  **conservation de l'énergie cinétique**.



# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 2. DISTRIBUTION DES VITESSES MOLÉCULAIRES

La question à laquelle on cherche à répondre est: quel est le nombre moyen de molécules ayant une vitesse  $\vec{v}$  donnée dans l'échantillon de  $N$  molécules ou, ce qui est équivalent, quelle est la probabilité pour une molécule d'avoir la vitesse  $\vec{v}$ .

La distribution des vitesses moléculaires considérée par la suite concerne le cas d'un gaz en **équilibre thermodynamique**. De plus, le gaz envisagé est **monoatomique**.

### 2.1. HOMOGENÉITÉ ET ISOTROPIE DES VITESSES

Par la suite, nous admettrons que la distribution des vitesses moléculaires est **homogène**, c'est-à-dire que la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse  $\vec{v}$  est indépendante de sa position et elle est la même pour toutes les molécules. De plus, nous admettrons également que la distribution des vitesses moléculaires est **isotrope**, c'est-à-dire que la probabilité est la même pour deux vitesses de même norme mais de directions différentes (parce qu'il n'y a pas de direction privilégiée dans le gaz).

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 2.2. VITESSE MOYENNE ET VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE

Dans le cas des systèmes thermodynamiques (grand nombre de molécules) seules les **grandeurs moyennes** sont accessibles.

### 2.2.1. VITESSE MOYENNE

La vitesse moyenne,  $\langle v \rangle$ , correspond à la moyenne de la norme des vitesses. Cette moyenne n'est pas nulle. Elle s'écrit:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|\vec{v}_i\|$$

#### REMARQUE

Si on s'intéresse à la vitesse moyenne  $\langle \vec{v} \rangle$ , alors en raison de l'isotropie de la distribution des vitesses, on a:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$$

car il y a autant de molécules ayant la vitesse  $\vec{v}$  que de molécules ayant la vitesse  $-\vec{v}$ .


# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 2.2.2. VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE

Pour définir l'expression de la **vitesse quadratique moyenne**, nous partons de la définition de l'énergie cinétique d'une molécule.

- énergie cinétique de la  $i^{\text{ème}}$  molécule ayant une vitesse  $v_i$  :  $E_{C_i} = \frac{1}{2} m v_i^2$
- pour un système de  $N$  molécules alors l'énergie cinétique s'écrit:

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m v_i^2 = \frac{1}{2} N m \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \right)$$


$$\times \frac{N}{N}$$

$$\Rightarrow E_C = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle \quad \text{avec} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

La **vitesse quadratique moyenne**  $u$  est par définition la racine carrée de la valeur moyenne du carré des vitesses, soit:

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$

L'expression de l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est alors:  $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m u^2$

Pour un ensemble de  $N$  molécules on obtient:  $E_c = \frac{1}{2} N m u^2$

## REMARQUE

La vitesse  $v$  des atomes d'un gaz parfait peut prendre toutes les valeurs entre 0 et  $\infty$ , mais la vitesse quadratique moyenne donne un ordre de grandeur réaliste de la vitesse de la plupart des atomes du gaz.

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 3. INTERPRÉTATION MOLÉCULAIRE DE LA PRESSION: PRESSION CINÉTIQUE

### 3.1. DÉFINITION DE LA PRESSION

Considérons un échantillon macroscopique de gaz de  $N$  molécules, contenu dans un récipient de forme quelconque et de volume  $V$ . Soit un point  $M$  de la surface du récipient et  $dS$  une surface élémentaire autour de  $M$ .

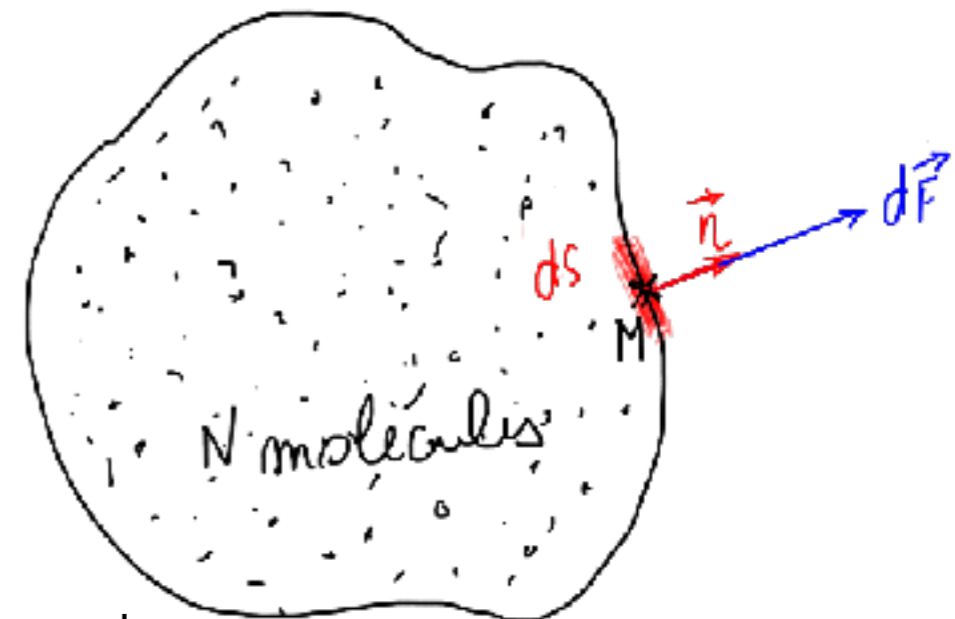
L'agitation des molécules du gaz et leurs chocs sur la surface du récipient conduisent à l'existence d'une force élémentaire  $d\vec{F}$  exercée par le gaz sur l'élément de surface du récipient  $dS$ .

Dans un gaz au repos, la force  $d\vec{F}$  est orthogonale à la surface  $dS$  et orientée du gaz vers la paroi du récipient (action du gaz sur la paroi).

La **pression** exercée par un gaz sur l'élément de surface  $dS$  entourant le point  $M$  est le **scalaire positif**, noté  $p$ , tel que:

$$d\vec{F} = p dS \vec{n} = p d\vec{S} \quad \text{unité: Pascal, noté Pa}$$

avec  $\vec{n}$  la normale à la surface  $dS$  orientée du gaz vers la paroi



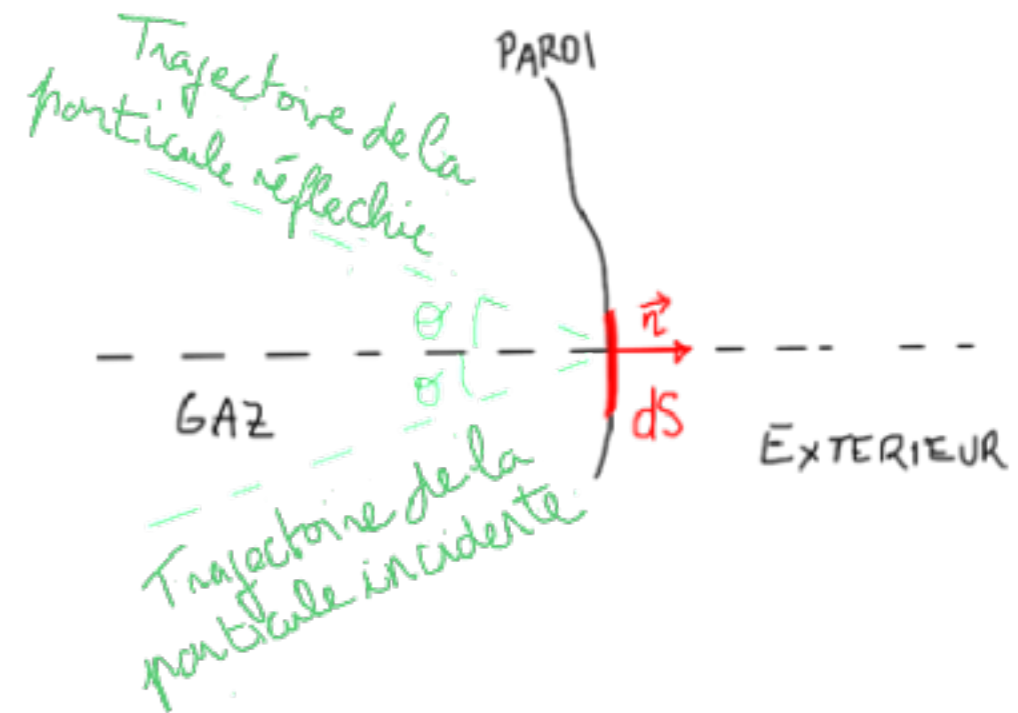
# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 3.2. EXPRESSION DE LA PRESSION EN FONCTION DE LA VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE

Afin d'établir l'expression de la pression en fonction de la vitesse quadratique moyenne des molécules, nous allons étudier le choc d'une molécule de masse  $m$  sur la paroi du récipient.

### 3.2.1. HYPOTHÈSES

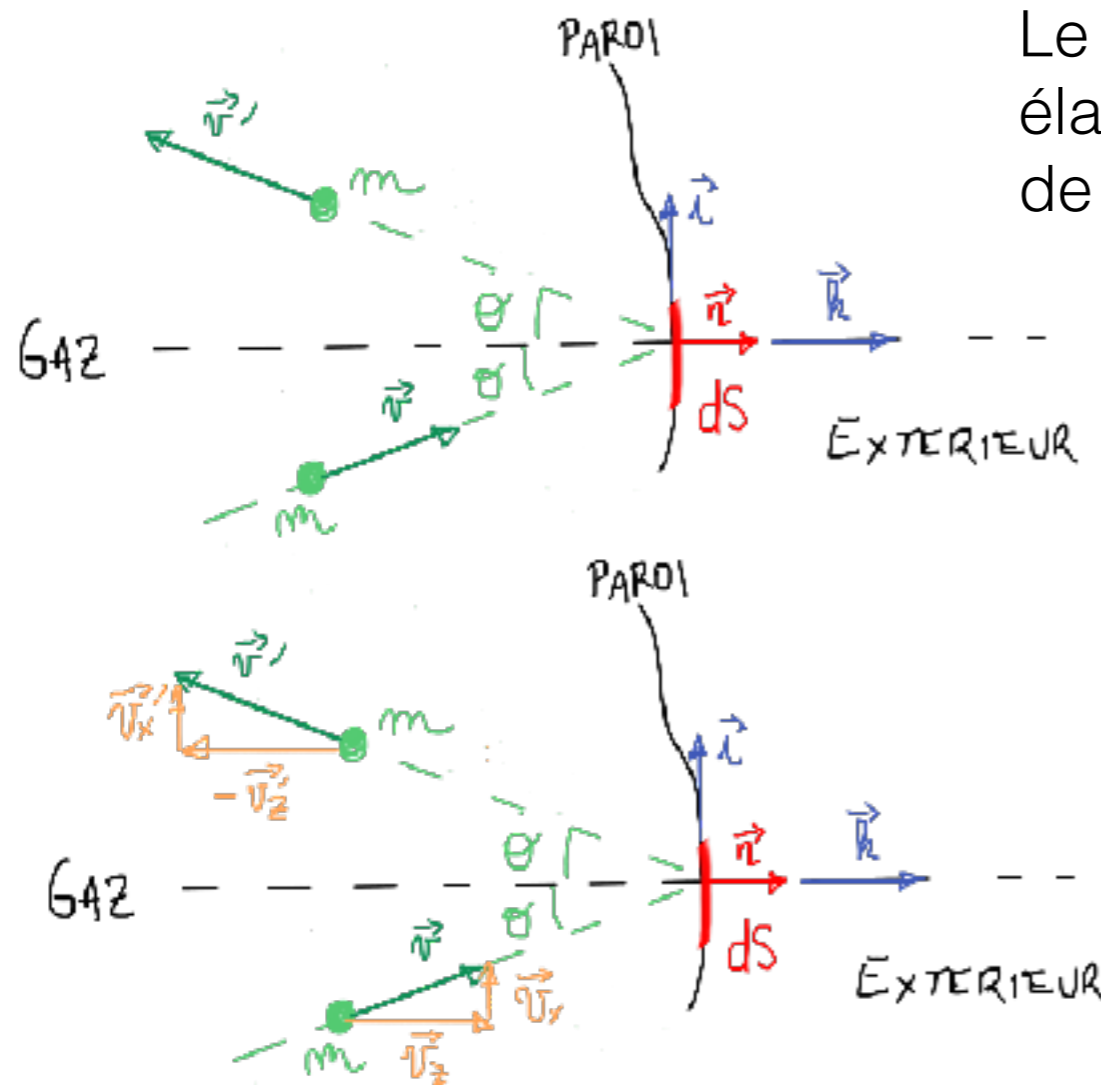
- Chocs des molécules sur la paroi **parfaitement élastiques**.
- Toutes les molécules se déplacent suivant une même direction faisant un angle  $\theta$  avec la normale à  $dS$  notée  $\vec{n}$
- Toutes les molécules ont la même vitesse et peuvent se déplacer dans les deux sens par rapport à la direction précédente



# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 3.2.2. EXPRESSION DE LA PRESSION EN FONCTION DE LA VITESSE QUADRATIQUE

⇒ Variation de la quantité de mouvement subie par une molécule incidente lors d'un choc sur la paroi du récipient



Le choc d'une molécule de masse  $m$  sur la paroi étant élastique, alors la variation de quantité de mouvement de la molécule s'écrit:

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}' - \vec{p} = m(\vec{v}' - \vec{v})$$

avec  $\begin{cases} \vec{v} & \text{vitesse de la molécule incidente} \\ \vec{v}' & \text{vitesse de la molécule réfléchie} \end{cases}$

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}' - \vec{p} = m \left( \underbrace{(v_x' \vec{i} - v_z' \vec{k})}_{\vec{v}'} - \underbrace{(v_x \vec{i} + v_z \vec{k})}_{\vec{v}} \right)$$

Choc élastique: le vecteur vitesse des molécules ayant rebondi sur la paroi a la même norme que le vecteur vitesse des molécules incidentes et fait le même angle  $\theta$  avec la normale à la paroi.

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}' - \vec{p} = m \left( (v_x' \vec{i} - v_x \vec{i}) - (v_z' \vec{k} + v_z \vec{k}) \right)$$

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}' - \vec{p} = -m (v_z' \vec{k} + v_z \vec{k}) \quad \text{car } v_x' \vec{i} = v_x \vec{i}$$

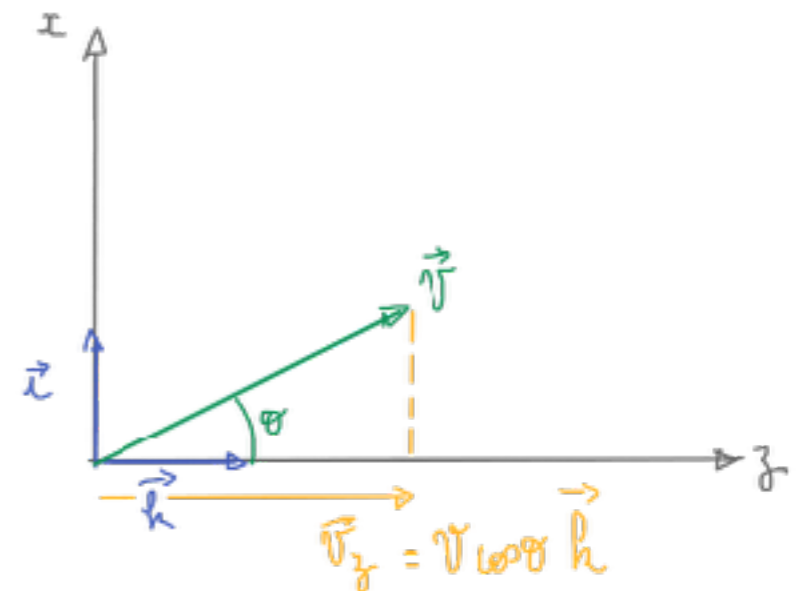
choc élastique

projection sur  $\vec{k}$  :  $\Delta p_z = -m (v_z' + v_z)$  comme choc élastique alors:  $v_z' = v_z$

$$\Delta p_z = -2m v_z$$

La quantité de mouvement étant **conservée** lors d'un choc élastique, la variation de la quantité de mouvement **cédée** à l'élément de paroi  $dS$  lors du choc est donc:

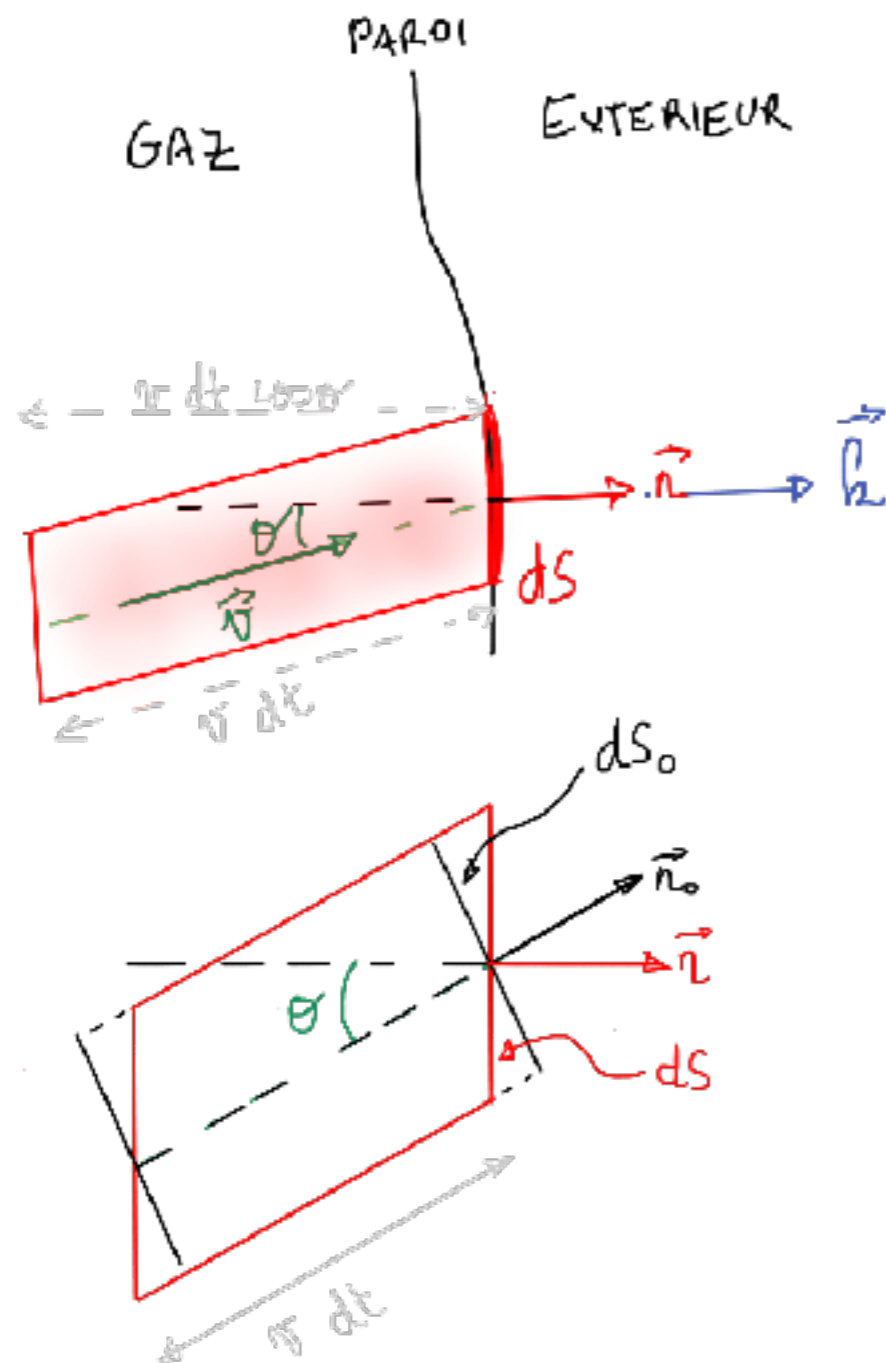
$$\Delta \vec{p}_{\text{paroi}} = 2m v_z \vec{k} = 2m v \cos \theta \vec{k} \quad \text{car } v_z = v \cos \theta$$





# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

Pendant la durée  $dt$ , la variation de quantité de mouvement de l'élément  $dS$  dépend du nombre total de molécules de vitesse  $\vec{v}$  susceptible d'atteindre  $dS$ , donc du nombre de molécules contenues dans un « cylindre » oblique de base  $dS$  et de longueur  $v dt$



## REMARQUE

Correspond également au nombre de chocs que subit la paroi  $dS$  pendant un temps  $dt$ .

Soit  $dV$  le volume du cylindre oblique de longueur  $v dt$  de section droite  $dS_0$ , tel que:  $dV = v dt dS_0$   
or  $dS_0 = dS \cos \theta$

$dS_0$  est la projection orthogonale de  $dS$  dans le plan perpendiculaire à l'axe du cylindre.

donc:  $dV = v dt \cos \theta dS$

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

Dans le volume  $dV$  du cylindre oblique considéré, le nombre de particules susceptible d'atteindre  $dS$  est :

$$\frac{N}{V} v dt \cos \theta dS$$
$$\Rightarrow n_V v dt \cos \theta dS \quad \text{avec} \quad n_V = \frac{N}{V}$$

nombre de  
particules par unité  
de volume

Compte tenu de **l'isotropie des vitesses**, seulement la **moitié** des molécules présentes dans le cylindre oblique a une vitesse  $\vec{v}$  positive et peut atteindre la paroi  $dS$ , donc le nombre de molécules en interaction avec la paroi est:

$$\frac{1}{2} n_V v dt \cos \theta dS$$

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

La **variation totale de quantité de mouvement** cédée à l'élément de paroi  $dS$  (correspond également à la quantité de mouvement cédée à  $dS$  pendant un temps  $dt$ ) est alors:

$$d\vec{p}_{paroi} = \frac{1}{2} n_V v dt \cos\theta dS \times \underbrace{2mv \cos\theta \vec{k}}$$

variation de la quantité de mouvement cédée à la paroi par une molécule

$$d\vec{p}_{paroi} = n_V m v^2 \cos^2 \theta dt dS \vec{k}$$

$$d\vec{p}_{paroi} = n_V m v_z^2 dt dS \vec{k} \quad \text{car } v_z = v \cos\theta$$

La vitesse des molécules étant **isotrope**, les trois directions de l'espace cartésien ont la **même probabilité** donc:

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$$

Le carré de la norme de la vitesse est donc égale à :  $||\vec{v}||^2 = v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$\Rightarrow v_z^2 = \frac{1}{3} v^2$$

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

donc:

$$d\vec{p}_{paroi} = \frac{1}{3} n_V m v^2 dt dS \vec{k}$$

L'expression de  $d\vec{p}_{paroi}$  fait apparaître le carré de la norme de la vitesse des molécules. Dans le cas général où les molécules ont des vitesses quelconques, l'expression de  $d\vec{p}_{paroi}$  est toujours valable en remplaçant le carré de la vitesse par le **carré de la vitesse quadratique moyenne**, d'où:

$$d\vec{p}_{paroi} = \frac{1}{3} n_V m u^2 dt dS \vec{k}$$

D'après le principe fondamental de la dynamique, l'élément de surface  $dS$  subit une force  $d\vec{F}$  telle que:

$$d\vec{F} = \frac{d\vec{p}_{paroi}}{dt} = \frac{1}{3} n_V m u^2 dS \vec{k} \quad (1)$$

Comme  $d\vec{F} = p dS \vec{n} \quad (2)$

ou encore  $d\vec{F} = p dS \vec{k}$  car  $\vec{n} = \vec{k}$  ( $\vec{n}$  et  $\vec{k}$  vecteurs unitaires)

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

En identifiant les relations (1) et (2), on obtient alors l'expression de la pression en fonction de la vitesse quadratique moyenne, telle que:

$$p = \frac{1}{3} n_V m u^2$$

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 3.2.3. EXPRESSION DE LA PRESSION EN FONCTION DE L'ÉNERGIE CINÉTIQUE

L'expression de **l'énergie cinétique** moyenne d'un **gaz monoatomique** s'écrit en fonction de la vitesse quadratique moyenne:

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m u^2 \quad \langle E_C \rangle: \text{l'énergie cinétique moyenne d'une particule}$$

or

$$p = \frac{1}{3} n_V m u^2$$

donc

$$p = \frac{2}{3} n_V \langle E_C \rangle$$

### REMARQUE

La pression d'un gaz représente, à un facteur numérique près, **l'énergie cinétique totale des molécules par unité de volume**.

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 4. TEMPÉRATURE (CINÉTIQUE)

### 4.1. DÉFINITION DE LA TEMPÉRATURE

La **température** est une mesure du degré d'agitation des molécules, elle est définie comme une quantité  $T$  proportionnelle à l'**énergie cinétique de translation moyenne** dans le cas du gaz monoatomique, telle que:

$$\langle E_C \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

unité de  $T$  le kelvin, noté K

avec  $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann

# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 4.2. LIEN ENTRE LA TEMPÉRATURE ET LA VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule monoatomique, assimilable à un point matériel de masse  $m$  et de vitesse  $\vec{v}$  est:

$$\langle E_C \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2$$

Or

$$\langle E_C \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

On obtient donc en combinant ces deux expressions de  $\langle E_C \rangle$  :

$$u = \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}}$$

### REMARQUE

La température d'un gaz, qui est une grandeur macroscopique, est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des molécules. Il s'agit de la **manifestation macroscopique de l'agitation moléculaire**.



# ÉTUDE D'UN GAZ À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

## 4.3. ORDRE DE GRANDEUR DE LA VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE

Afin d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne (de translation), on peut la calculer pour deux gaz  $H_2$  et  $O_2$  (on supposera que la masse des gaz est localisée au niveau du barycentre des masses) à la température  $T=300$  K.

- pour  $H_2$ , on a  $m_{H_2}=2 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg

$$u_{H_2} = \sqrt{3 \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \times 300}{2 \times 1,67 \cdot 10^{-27}}} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

- pour  $O_2$ , on a  $m_{O_2}=32 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg

$$u_{O_2} = \sqrt{3 \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \times 300}{32 \times 1,67 \cdot 10^{-27}}} = 4,8 \cdot 10^2 \text{ m.s}^{-1}$$

### REMARQUE

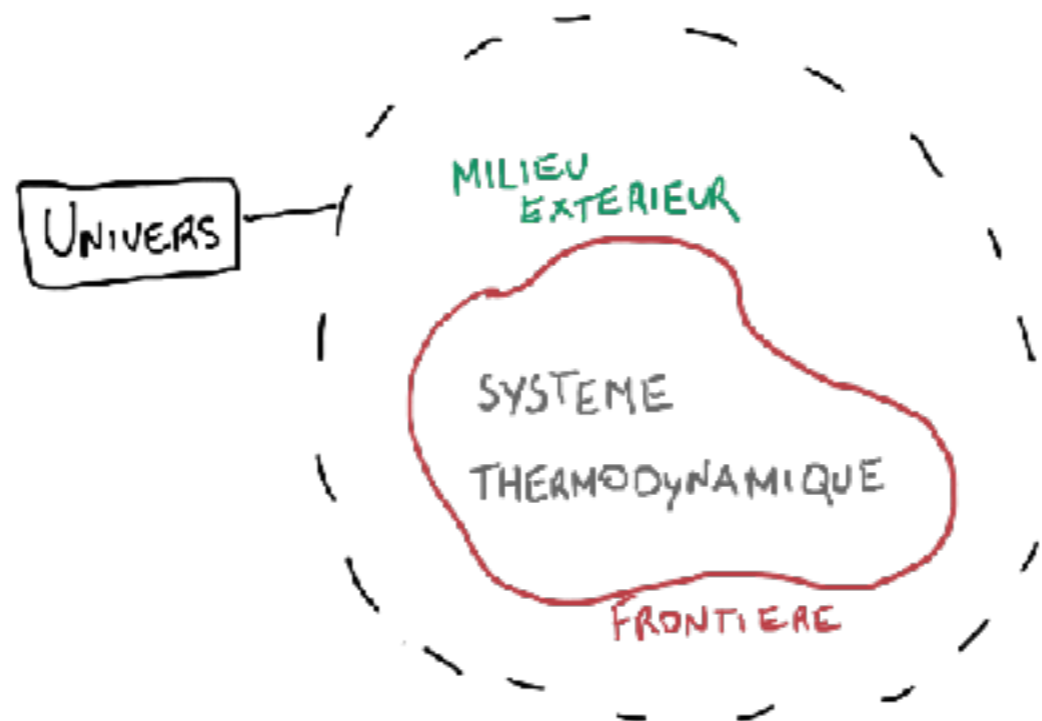
L'ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne des gaz est très élevé. En général, elle est du même ordre de grandeur que celle de la **célérité du son dans le gaz**.

# SYSTÈME THERMODYNAMIQUE ET VARIABLES D'ÉTAT

## 1. SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

On appelle **système thermodynamique** tout ensemble matériel constitué d'un très grand nombre de particules.

Un système thermodynamique est une partie de **l'univers** que l'on choisit d'étudier. La surface fermée (ou frontière) qui délimite le système peut être matérielle ou fictive. Elle est la frontière entre le système et son environnement, celui-ci constituant le **milieu extérieur** (ou **extérieur**).



# SYSTÈME THERMODYNAMIQUE ET VARIABLES D'ÉTAT

## 2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE SYSTÈMES

Lors des échanges entre un système et le milieu extérieur, on distingue 2 types de transferts:

- les **transferts de matière**
- les **transferts d'énergie**

On peut alors définir les **3 types de systèmes** rencontrés en thermodynamique:

Nature du système	Fermé	Ouvert	Isolé
Echange de matière	non	oui	non
Echange d'énergie énergies mises en jeu dans notre cas: - <i>énergie thermique:</i> <i>chaleur</i> - <i>énergie mécanique:</i> <i>travail</i>	oui	oui	non



### REMARQUE

**Par convention**, tout ce que le système **reçoit** de l'extérieur est compté **positivement (>0)** et tout ce qu'il **cède** au milieu extérieur est compté **négativement (<0)**.

# SYSTÈME THERMODYNAMIQUE ET VARIABLES D'ÉTAT

## 3. LES VARIABLES D'ÉTAT

Les **variables d'état** sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

Les variables d'état les plus utilisées sont: la température  $T$ , la pression  $p$ , le volume  $V$ , et la quantité de matière  $n$  (la masse  $m$ ).

### 3.1. VARIABLES EXTENSIVES

Une variable **extensive** est une variable  $X$  qui **dépend de la taille du système**. Si l'on réunit deux systèmes (S1) et (S2) identiques caractérisés par les valeurs  $X_{(S1)}=X_{(S2)}$ , la valeur de  $X$  pour le système (S1)+(S2) est alors:

$$X_{(S1)+(S2)}=X_{(S1)}+X_{(S2)}=2X_{(S1)} \text{ ou } 2X_{(S2)}$$

# SYSTÈME THERMODYNAMIQUE ET VARIABLES D'ÉTAT

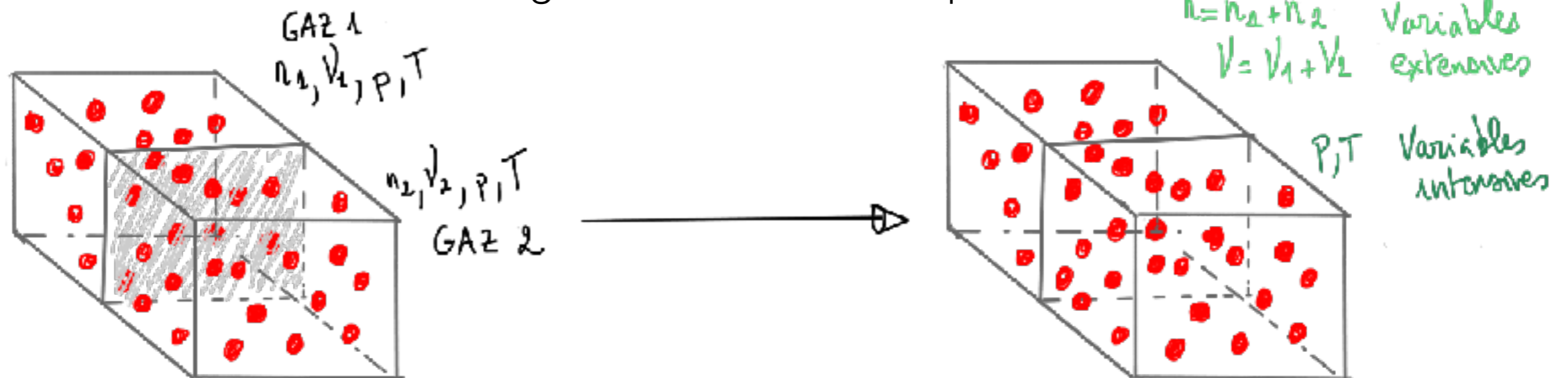
## 3.2. VARIABLES INTENSIVES

Une variable **intensive** est une variable  $Y$  qui **ne dépend pas de la taille du système**. Si l'on réunit deux systèmes (S1) et (S2) identiques caractérisés par les valeurs  $Y_{(S1)}=Y_{(S2)}$ , la valeur de  $Y$  pour le système (S1)+(S2) est alors:

$$Y_{(S1)+(S2)}=Y_{(S1)}=Y_{(S2)}$$

## 3.3. ILLUSTRATION

Les gaz 1 et 2 sont identiques



Le volume et le nombre de mole sont des variables **extensives** alors que la pression et la température sont des variables **intensives**.

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 1. DEFINITION

Tout système thermodynamique abandonné à lui-même tend vers un état d'équilibre dans lequel ses variables d'état ne changent plus.

Un  **système thermodynamique à l'équilibre**  est un système dont les variables d'état sont toutes définies et constantes dans le temps.

### REMARQUE

La thermodynamique étudie les propriétés de la matière à  **l'équilibre** .

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 2. CONDITIONS D'ÉQUILIBRE

L'équilibre thermodynamique d'un système implique que soient réalisées simultanément les trois conditions d'équilibre suivantes:

- **Equilibre mécanique**

La condition d'équilibre mécanique suppose l'absence de tout mouvement macroscopique de matière dans le système. Elle impose également que la somme des forces appliquées soit nulle sur toutes les parties mobiles dans le système et à la frontière du système.

- **Equilibre thermique**

La condition d'équilibre thermique impose l'égalité de température dans tout le système. Elle impose aussi l'égalité entre la température du système et la température du milieu extérieur autour du système.

- **Equilibre de diffusion**

Cette condition intervient lorsque le système est un échantillon de corps diphasé (c'est-à-dire un système se présentant sous deux phases physiques différentes). Elle impose alors une relation entre la pression et la température dans le système.

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3. EQUATION D'ETAT

### 3.1. DÉFINITION

L'expérience montre que les variables d'état d'un système **ne sont pas indépendantes**, mais qu'il existe entre ces variables une relation vérifiée dans tous les états d'équilibre d'un système donné.

On appelle **équation d'état** une relation vérifiée par les variables d'état **du système à l'équilibre**.

Dans le cas d'un système composé d'une seule phase, il s'agit d'une relation liant la température  $T$ , la pression  $p$ , le volume  $V$ , et la quantité de matière  $n$ . Elle s'écrit symboliquement:

$$f(T, p, V, n) = 0$$



# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.2. EQUATION D'ÉTAT D'UN GAZ PARFAIT

### *3.2.1. DÉFINITION D'UN GAZ PARFAIT*

Un gaz est considéré comme **parfait** lorsque:

- Les molécules qui le compose sont assimilées à des **points matériels**, c'est-à-dire que leurs dimensions sont négligeables devant les distances intermoléculaires
- Les molécules composant un gaz parfait **n'interagissent pas entre elles**, donc leur **énergie potentielle d'interaction est nulle** (pas d'interaction entre les molécules). Leur énergie est uniquement de type énergie cinétique.

#### REMARQUE

Un gaz parfait est un **modèle idéal**, vers lequel tend un gaz réel dont la densité particulaire tend vers 0.

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.2.2. EQUATION D'ÉTAT

On a vu précédemment que la pression était définie telle que:  $p = \frac{1}{3} n_V m u^2$

De plus, on a montré que la vitesse quadratique moyenne était fonction de la température,

telle que:  $u = \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}}$

En combinant ces deux expressions, on montre que:  $p = n_V k_B T$

Sachant que:  $n_V = \frac{N}{V}$  est le nombre de particules par unité de volume (soit  $N$  le nombre de particule dans le volume  $V$  )

On obtient alors:

$$pV = N k_B T$$

On écrit le plus souvent cette relation en remplaçant le nombre des particules microscopiques par leur quantité de matière (ou nombre de mole)  $n$  , tel que:  $n = \frac{N}{N_A}$   
ou  $N_A$  est le nombre d'Avogadro

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Il vient donc:  $pV = nN_A k_B T$

Le produit  $N_A k_B$  est égal à la **constante des gaz parfaits**  $R$  telle que:  $R = N_A k_B$

On peut alors écrire **l'équation d'état des gaz parfaits** sous la forme (la plus répandue):

$$pV = nRT$$

$p$  pression en Pa ;  $V$  volume en  $m^3$  ;  $n$  nombre de mole ;  $T$  température en K

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

## REMARQUE

Le gaz parfait est un gaz qui suit rigoureusement les lois de **Boyle-Mariotte** (à température constante, la pression  $p$  d'une masse  $m$  de gaz est inversement proportionnelle à son volume  $V$ ), de **Gay-Lussac** (à volume constant, pour une masse  $m$  de gaz, la pression  $p$  est proportionnel à sa température  $T$ ) et de **Avogadro-Ampère** (des volumes  $V$  égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de température  $T$  et de pression  $p$  renferment la même quantité de matière).

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.3. MÉLANGE DE GAZ PARFAITS - LOI DE DALTON

On a vu que dans un gaz parfait les molécules sont **indépendantes les unes des autres**. Cette propriété reste vraie, que le gaz soit seul ou fasse partie d'un mélange gazeux. Par conséquent, **un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait unique**.

Considérons, à température donnée  $T$ , un mélange homogène de plusieurs gaz parfaits occupant un volume total  $V$ .

On appelle **pression partielle** d'un gaz  $i$  dans un mélange de gaz parfaits, la pression  $p_i$  que ce dernier exercerait sur les parois du récipient s'il était seul à occuper, **à la même température  $T$** , la totalité de volume  $V$ .

Si  $n_i$  désigne la quantité de matière du gaz  $i$  dans le mélange de gaz parfait, sa pression partielle est alors donnée par:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

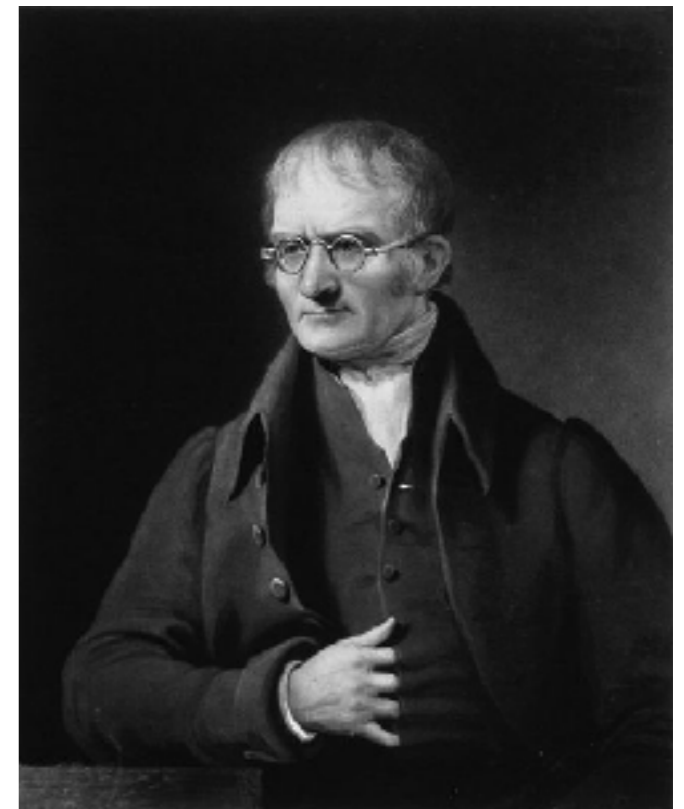
Puisqu'un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait, alors la **pression totale**  $p$  du mélange est:

$$p = \sum_{i=1}^k p_i$$

avec  $k$  le nombre de gaz parfaits composant le mélange

Ce résultat, connu sous le nom de **loi de Dalton**, ne s'applique **qu'à un mélange de gaz parfaits**.

La **loi de Dalton** indique donc que la **pression d'un mélange de gaz parfaits** est la somme des **pressions partielles** de chacun des constituants.



John Dalton (1766-1844)

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

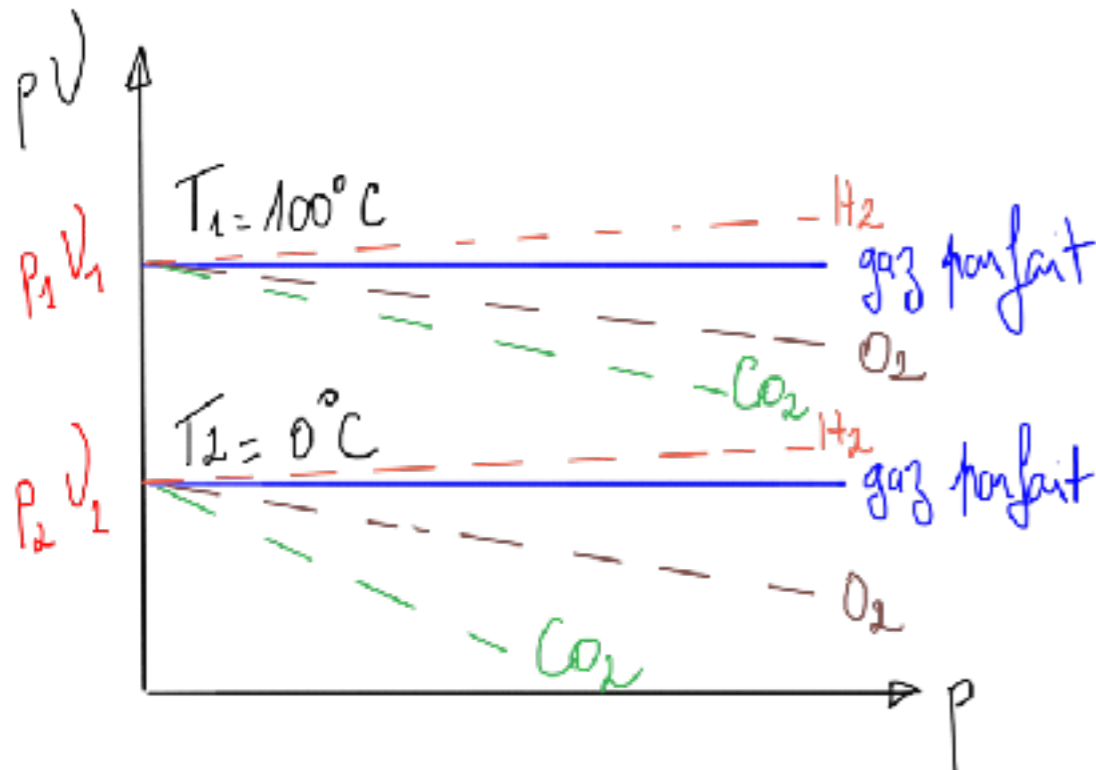
## 3.4. GAZ PARFAITS ET TEMPÉRATURE ABSOLUE

### 3.4.1. DEFINITION

La loi de Boyle-Mariotte, indique qu'à température constante, la pression  $p$  d'une masse donnée  $m$  de gaz est inversement proportionnelle à son volume  $V$ .

Ceci signifie donc que pour une température  $T$  donnée, le produit  $pV$  est constant.

En réalité, les gaz ne suivent pas rigoureusement cette loi comme indiqué sur le diagramme d'Amagat\* ci-dessous:



Le diagramme montre qu'à température constante et pour des pressions élevées, le produit  $pV$  n'est pas constant, mais varie avec la pression.

Lorsque  $p \rightarrow 0$ , le produit  $pV$  tend, **quelle que soit la nature du gaz**, vers une même valeur limite  $p_iV_i$  ne dépendant que de la température ( $p_1V_1$  pour  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  et  $p_2V_2$  pour  $T_2 = 0^\circ\text{C}$ )

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Cette particularité a été mise à profit pour définir une échelle de température **indépendante** de la nature du gaz mis en jeu  $\Rightarrow$  **l'échelle de température absolue**

L'**échelle de température des gaz parfaits** (ou **échelle de température absolue**) est telle que pour un gaz à deux températures différentes  $T_1$  et  $T_2$ , le rapport de la limite du produit  $pV$  quand  $p \rightarrow 0$  est égal au rapport des deux températures, tel que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \right) = \frac{T_1}{T_2}$$

Le choix d'une référence et d'une unité permet alors de fixer entièrement l'échelle.

L'**échelle de température absolue** d'un gaz parfait est définie par:

- une unité, le Kelvin (K)
- une référence, le point triple de l'eau dont la température est fixée à 273,16 K

## REMARQUE

Le point triple de l'eau correspond à la valeur unique de  $T$  (et de  $p$ ) à laquelle coexistent simultanément les trois états physiques de l'eau.

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.4.2. CORRESPONDANCE DEGRÉS CELSIUS-KELVIN

La température Celsius, notée  $\theta$ , est exprimée en degrés Celsius. Elle se déduit de la température absolue  $T$ , exprimée en Kelvin, à partir de la relation suivante:

$$\theta(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$$



# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.5. LIMITES DU MODÈLE DU GAZ PARFAIT: GAZ RÉELS ET ÉQUATION DE VAN DER WAALS

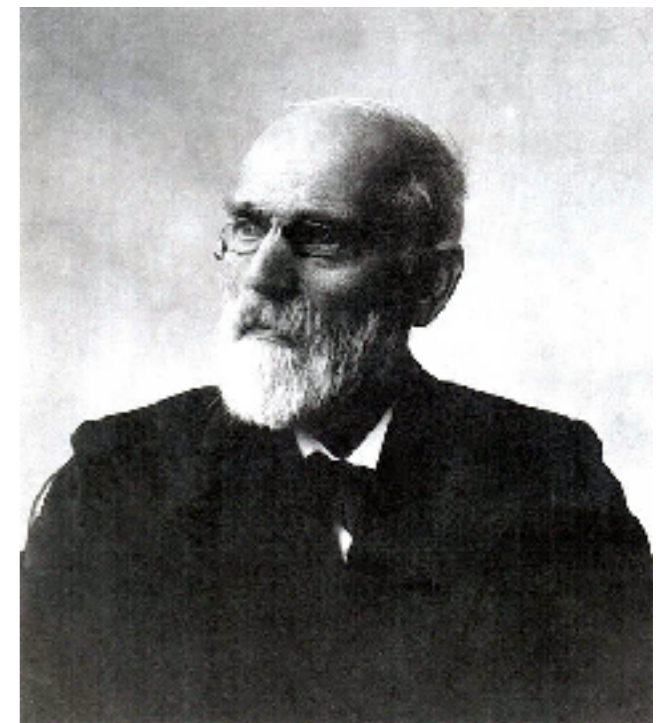
Le modèle du gaz parfait est une bonne approximation du comportement d'un gaz tant que sa pression est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les **forces d'interactions moléculaires**.

Dans le cas contraire, ces forces ont pour effets de modifier l'équation d'état:  $pV = nRT$

C'est **Van der Waals** qui étudia le premier en 1873 les forces d'interactions moléculaires dans un gaz réel et établit leur origine électromagnétique (prix Nobel de physique en 1910).

### REMARQUE

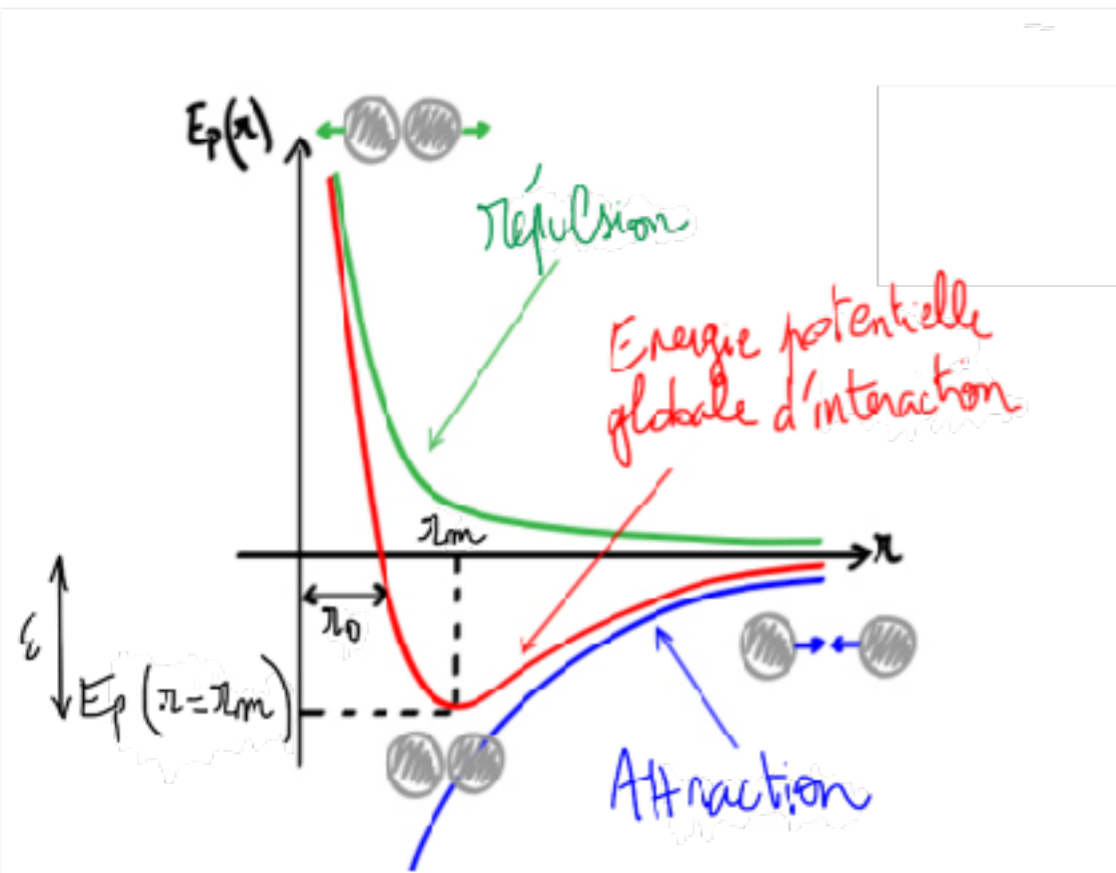
Le modèle de Van der Waals n'est pas l'unique modèle pour étudier le comportement des gaz réels.



Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.5.1. ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION



Les forces de VdW dérivent d'une énergie potentielle dont la valeur est minimale pour une distance entre molécules égale à  $r_m$  (ordre de grandeur de la taille des molécules). Cette énergie potentielle est représentée par (potentiel de Lennard-Jones):

$$E_p(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

avec  $r_0$  distance pour laquelle  $E_p(r) = 0$  et  $\varepsilon$  profondeur du puits de potentiel

- Pour une distance entre les molécules très inférieure à  $r_m$  l'interaction est **répulsive** et varie comme  $1/r^{12}$ .
- Pour  $r \gg r_m$  l'interaction est **attractive** et varie pratiquement comme  $1/r^6$ . Cependant, cette contribution étant de très courte portée, dès que le gaz est assez dilué, son comportement est celui d'un **gaz parfait** (plus d'énergie potentielle d'interaction entre les molécules).

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.5.2. TERMES CORRECTIFS

⇒ Terme correctif de volume

Lorsque la distance entre les molécules devient très faible  $r < r_m$ , alors elles se repoussent (impossibilité de s'interpénétrer à cause du caractère répulsif de la force intermoléculaire). Tout se passe comme si les molécules avaient une certaine taille (hypothèse d'un point matériel plus valide) et donc un certain **volume propre inaccessible aux autres molécules**.

On en déduit alors que le volume accessible à l'ensemble des molécules n'est pas  $V$ , mais  $V - nb$ . Où  $n$  représente le nombre de mole de molécules et  $b$  le **volume inaccessible** relatif à une mole de gaz (volume propre d'une mole de molécules occupant un espace inaccessible aux autres molécules), que l'on appelle également le **covolume molaire**.

On en déduit alors l'équation d'état suivante:  $p(V - nb) = nRT$

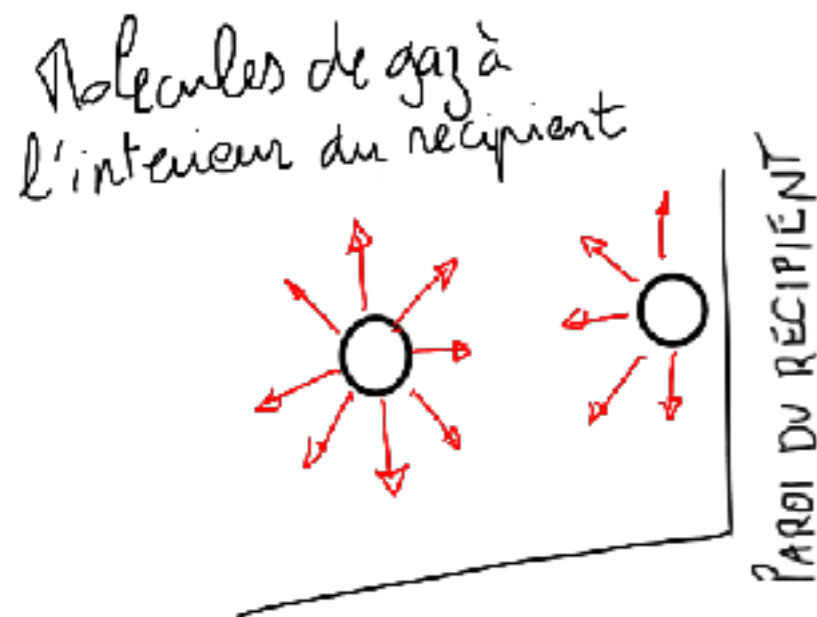
# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

⇒ Terme correctif de pression

Le second terme correctif traduit l'attraction des molécules entre elles lorsque  $r > r_m$ .

Une molécule prise au sein du gaz interagit avec ses voisines de telle manière que la résultante des forces d'attraction est nulle en moyenne.

Une molécule à proximité immédiate de la paroi n'est pas complètement entourée par ses voisines. Elle est soumise à une force résultante attractive de la part de ces voisines, qui aura tendance à la « freiner » lors d'un choc avec la paroi. La quantité de mouvement cédée par la molécule à la paroi sera plus faible que celle cédée par un gaz parfait. Le gaz réel exerce donc sur la paroi du récipient une pression moins grande que celle du gaz parfait associé. Cette pression est appelée **pression interne**.



La pression interne est proportionnelle:

- au nombre de collisions, donc au nombre de moles par unité de volume  $\Rightarrow n/V$
- à l'énergie d'interaction entre les molécules, elle-même proportionnelle à  $n/V$

La pression interne est donc de la forme:  $a \left( \frac{n}{V} \right)^2$

# EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## 3.5.3. EQUATION DE VAN DER WAALS

L'équation de Van der Waals s'écrit donc:

$$\left( p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

avec  $a$  et  $b$  des constantes caractéristiques du gaz

# ENERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

## 1. ENERGIE INTERNE

### 1.1. DÉFINITION

Pour définir l'énergie interne d'un système thermodynamique  $S$ , on se place dans un référentiel où  $S$  est **macroscopiquement au repos**, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique.

L'**énergie interne**  $U$  d'un système thermodynamique  $S$  est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques de  $S$ . Elle comprend:

- l'**énergie cinétique** des particules microscopiques composant  $S$
- l'**énergie potentielle** d'interaction de ces particules

L'énergie interne s'exprime en joule, symbole J.

#### REMARQUE

L'énergie interne  $U$  dépend des variables d'état  $p, T, V$  du système  $S$ .  $U$  est alors une **fonction d'état** du système  $S$ , telle que:  $U = U(p, T, V)$

# ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

## 1.2. PROPRIÉTÉS

L'énergie interne est une fonction d'état **extensive**. Pour un échantillon de corps pur monophasé, elle est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est aussi **additive**, ce qui s'écrit:

$$U_{S_1+S_2} = U_{S_1} + U_{S_2}$$

# ENERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

## 2. CAPACITÉ THERMIQUE (OU CALORIFIQUE) À VOLUME CONSTANT

### 2.1. DÉFINITION

On appelle **capacité thermique (ou calorifique) à volume constant** d'un système fermé  $S$ , la grandeur  $C_V$  telle que la variation  $dU$  de l'énergie interne de  $S$  lorsque la température varie de  $dT$ , est:

$$dU = C_V dT$$

La capacité thermique à volume constant s'exprime en joules par Kelvin, symbole  $J.K^{-1}$ .

#### REMARQUE

La capacité thermique à volume constant dépend **à priori de la température**. La variation d'énergie interne  $dU$  lorsque la température varie de  $dT$  s'écrit alors:

$$dU = C_{V(T)} dT$$



# ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

## 2.2. PROPRIÉTÉS

La capacité thermique à volume constant est une grandeur **extensive et additive**.

Pour un échantillon de corps pur, dont la « taille » est donnée par la quantité de matière  $n$ , elle est définie telle que:

$$C_V = nC_{Vn}$$

avec  $C_{Vn}$  la **capacité thermique molaire à volume constant** (qui s'exprime en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ).

Si la « taille » de l'échantillon de corps pur est donnée par rapport à sa masse, alors on a:

$$C_V = mC_{Vm}$$

avec  $C_{Vm}$  la **capacité thermique massique à volume constant** (qui s'exprime en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ).

En notant  $M$  la masse molaire du corps pur, on a  $m = nM$ , donc:  $C_{Vn} = MC_{Vm}$

# ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

## 3. CAS DU GAZ PARFAIT

### 3.1. CAS DU GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

L'expression **gaz parfait monoatomique** désigne un gaz parfait dont les molécules ne comportent qu'un seul atome.

Dans un gaz parfait les particules n'interagissent pas entre elles, leur énergie potentielle d'interaction est donc nulle. Leur **énergie interne** se réduit donc uniquement à l'**énergie cinétique** des particules.

L'énergie cinétique moyenne pour une particule étant égale à :  $\langle E_C \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

L'énergie interne pour un échantillon de gaz de  $N$  particules est alors :

$$U = N \langle E_C \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Que l'on peut encore écrire :

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad \text{avec} \quad n = \frac{N}{N_A} \quad \text{et} \quad R = N_A k_B$$

# ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE À $V=CSTE$

Si  $T$  varie de  $dT$ , alors  $U$  varie de  $dU$  tel que:  $dU = \frac{3}{2}nRdT$

donc la capacité thermique à volume constant s'écrit:  $C_V = \frac{3}{2}nR$

La **capacité thermique molaire à volume constant** et la **capacité thermique massique à volume constant** sont donc, en notant  $M$  la masse molaire du gaz:

$$C_{Vn} = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad C_{Vm} = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$$

## REMARQUE

Nous venons de montrer que l'énergie interne du gaz parfait (monoatomique) est de la forme:  $U = \frac{3}{2}nRT$

Elle **ne dépend donc que de la température**. Ce résultat (**extrêmement important**) est connu sous le nom de **1ère loi de Joule**. Il est **vérifié pour tous les gaz parfaits**.

# ENERGIE INTERNE ET CAPACITE THERMIQUE A $V=CSTE$

## 3.2. CAS DU GAZ PARFAIT DIATOMIQUE

Le cas du **gaz parfait diatomique** est particulièrement important, car une grande quantité de gaz nous entourant sont des gaz diatomiques, c'est le cas par exemple du diazote et du dioxygène présents dans l'air ambiant. Pour des pressions peu élevées l'air pourra également être considéré comme un gaz parfait diatomique.

### *3.2.1. MOUVEMENTS RELATIFS D'UN GAZ PARFAIT DIATOMIQUE*

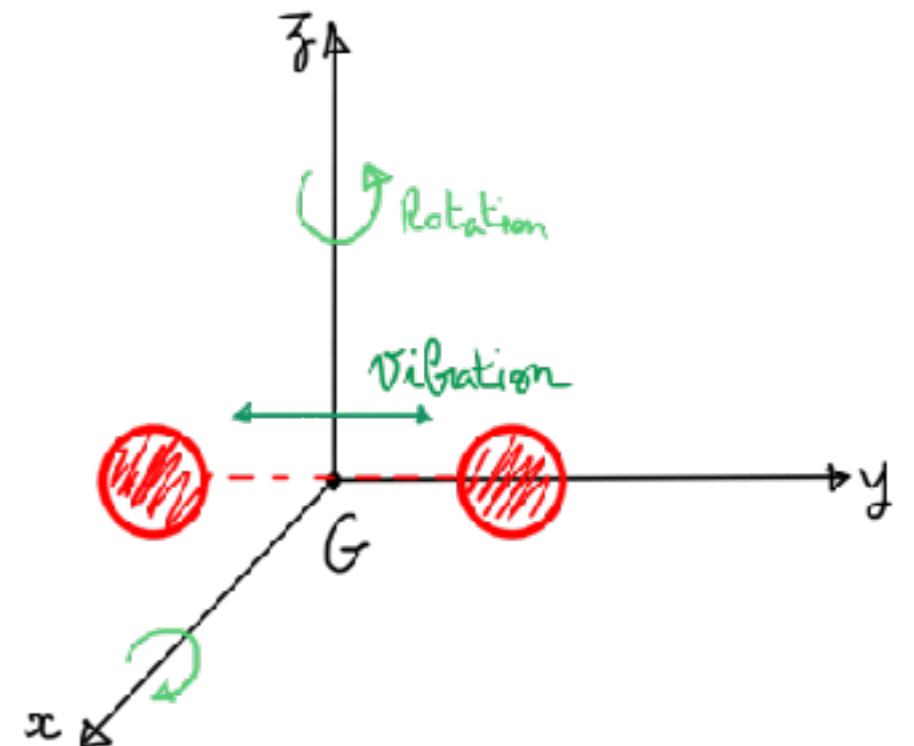
L'hypothèse d'une molécule « ponctuelle » n'est plus adaptée dans le cas d'une molécule diatomique à cause de ses différents mouvements relatifs.

- mouvement de **translation** du centre de masse  $G$ , suivant les axes  $x, y$  et  $z$

⇒(3 ddl en translation)

- mouvement de **rotation** autour des axes ( $Gx$ ) et ( $Gz$ )

⇒(2 ddl en rotation)



# ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE À $V=CSTE$

- mouvement de **vibration** le long de l'axe ( $G_y$ )  
(les deux atomes se rapprochent et s'éloignent, tout en restant liés par une liaison, covalente par exemple)  
⇒(1 ddl en vibration)

## REMARQUE

- L'énergie cinétique engendrée par la rotation de la molécule par rapport à l'axe ( $G_y$ ) est négligeable, donc non prise en compte dans les mouvements de rotation possibles.
- Les mouvements de rotation et de vibration spécifiques au cas de la molécule diatomique (par rapport à la molécule monoatomique) ont pour conséquence d'**augmenter l'énergie interne de la molécule diatomique** par rapport à celle de la molécule monoatomique.

# ENERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

## 3.2.2. ENERGIE INTERNE D'UN GAZ PARFAIT DIATOMIQUE

L'énergie interne d'un gaz parfait diatomique correspond exclusivement à son énergie cinétique, elle-même liée à l'agitation moléculaire (l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules est nulle). L'énergie cinétique d'une molécule diatomique est la somme de son énergie cinétique de **translation**, de son énergie cinétique de **rotation** et de son énergie cinétique de **vibration**. L'énergie interne d'un gaz parfait diatomique **ne dépend que de sa température** (comme pour le gaz parfait monoatomique). Elle est de la forme:

$$U_{(T)} = E_C^{trans} + E_C^{rot} + E_C^{vib} > \frac{3}{2}nRT$$

└──  
└──  
énergie interne d'un gaz  
parfait monoatomique

# ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

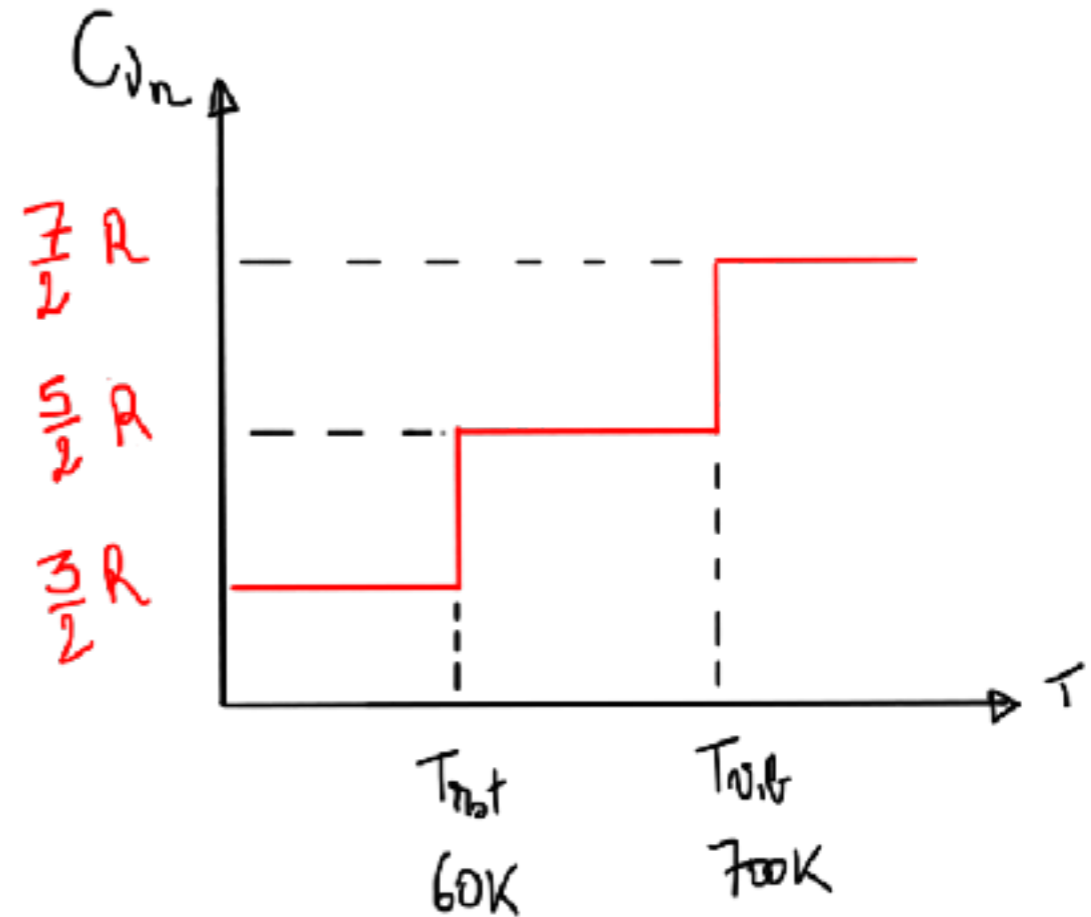
Afin de comprendre l'évolution de l'énergie interne d'un **gaz parfait diatomique** en fonction de la **température**, traçons l'évolution de la capacité thermique molaire à volume constant,  $C_{Vn}$ , en fonction de la température  $T$  dans le cas de la molécule  $H_2$ .

- Aux **très basses températures** l'énergie interne du gaz parfait diatomique n'est due qu'aux mouvements de translation du centre de masse  $G$  de la molécule.

Ce mouvement admet 3 ddl, l'énergie cinétique de translation est alors:  $\frac{U}{n} = 3 \times \frac{1}{2} RT = \frac{3}{2} RT$

donc:  $C_{Vn} = \frac{3}{2} R$

Aux très basses températures, le gaz parfait diatomique ne diffère donc pas du gaz parfait monoatomique.



# ÉNERGIE INTERNE ET CAPACITÉ THERMIQUE A $V=CSTE$

- A partir de 60 K, les mouvements de **rotation** de la molécule se **libèrent** alors que la vibration est encore « gelée ». Il faut donc ajouter 2 ddl dans le mouvement de la molécule, l'énergie interne s'écrit alors:

$$\frac{U}{n} = 3 \times \frac{1}{2} RT + 2 \times \frac{1}{2} RT = \frac{5}{2} RT$$

donc:  $C_{Vn} = \frac{5}{2} R$

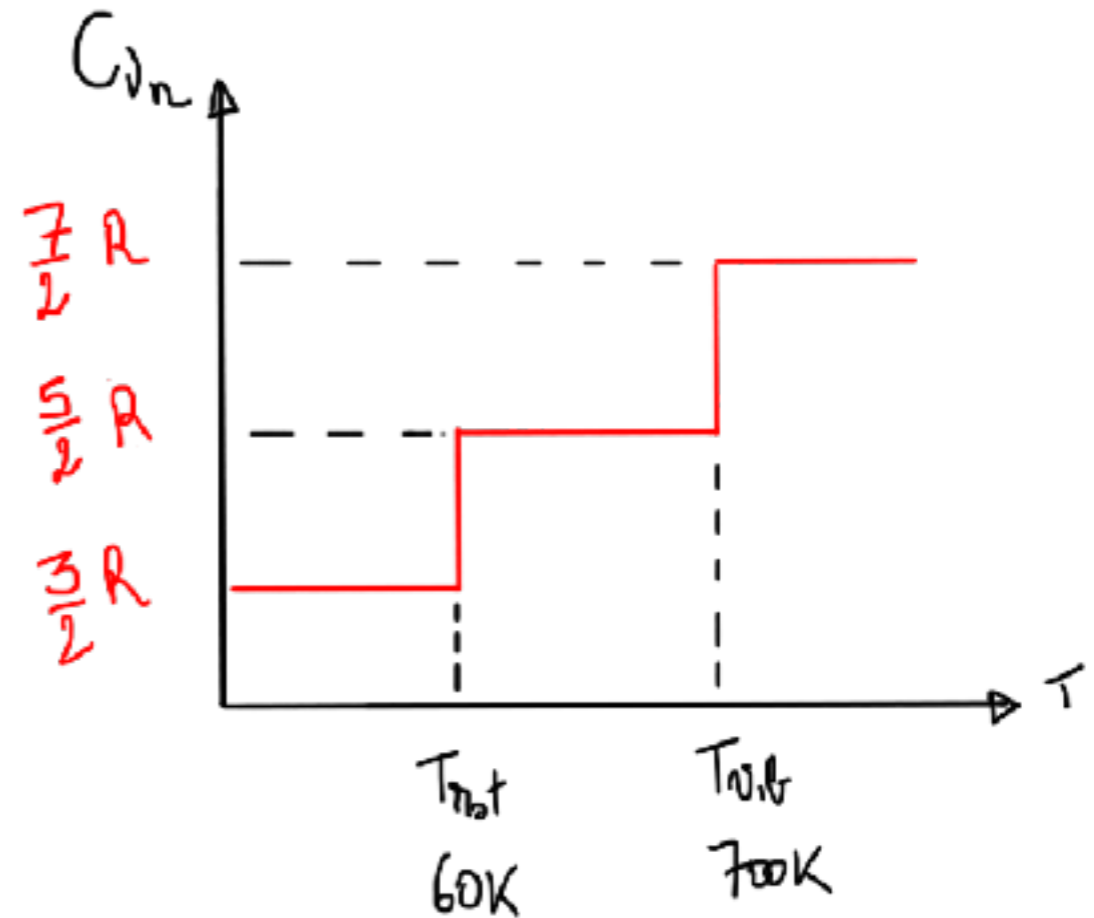
énergie cinétique  
associée à la  
rotation

- A partir de 700 K, la molécule se met à vibrer, l'énergie interne s'écrit alors:

$$\frac{U}{n} = 3 \times \frac{1}{2} RT + 2 \times \frac{1}{2} RT + 2 \times \frac{1}{2} RT = \frac{7}{2} RT$$

donc:  $C_{Vn} = \frac{7}{2} R$

énergie cinétique  
associée à la  
vibration



Pour un oscillateur harmonique à un ddl (exemple molécule diatomique), l'énergie présente deux termes quadratiques  $\frac{1}{2} m \dot{x}^2$  et  $\frac{1}{2} k x^2$  donc au niveau le l'énergie interne:  
 $2 \times \frac{1}{2} nRT$



# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

Ce paragraphe est consacré aux systèmes diphasés, c'est-à-dire qui contiennent un corps pur simultanément dans deux phases différentes.

## 1. CORPS PUR: DÉFINITION

Un **corps pur** est un système constitué d'**une seule espèce chimique**. On distingue:

- les corps purs simples constitués d'un seul type d'élément: Fe(s), He (l)...
- les corps purs composés constitués de plusieurs types d'éléments: NaCl(s), H<sub>2</sub>O(l)...

## 2. LES DIFFÉRENTS CHANGEMENTS D'ÉTAT

Un corps pur peut exister sous **trois états physiques différents** (ou **phases**): solide, liquide ou gaz.

Lorsqu'un corps pur change soudainement et significativement de propriétés physiques (mécanique, optique, électromagnétique, etc), on dit qu'il subit un **changement d'état** ou un **changement de phase** (ou encore **transition de phase**).

### REMARQUE

Pour certains corps, il existe plusieurs phases solides appelées **variétés allotropiques**. Pour l'eau, par exemple, on dénombre plus de 11 types de glace.

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

## 3. DIAGRAMME $(p, T)$

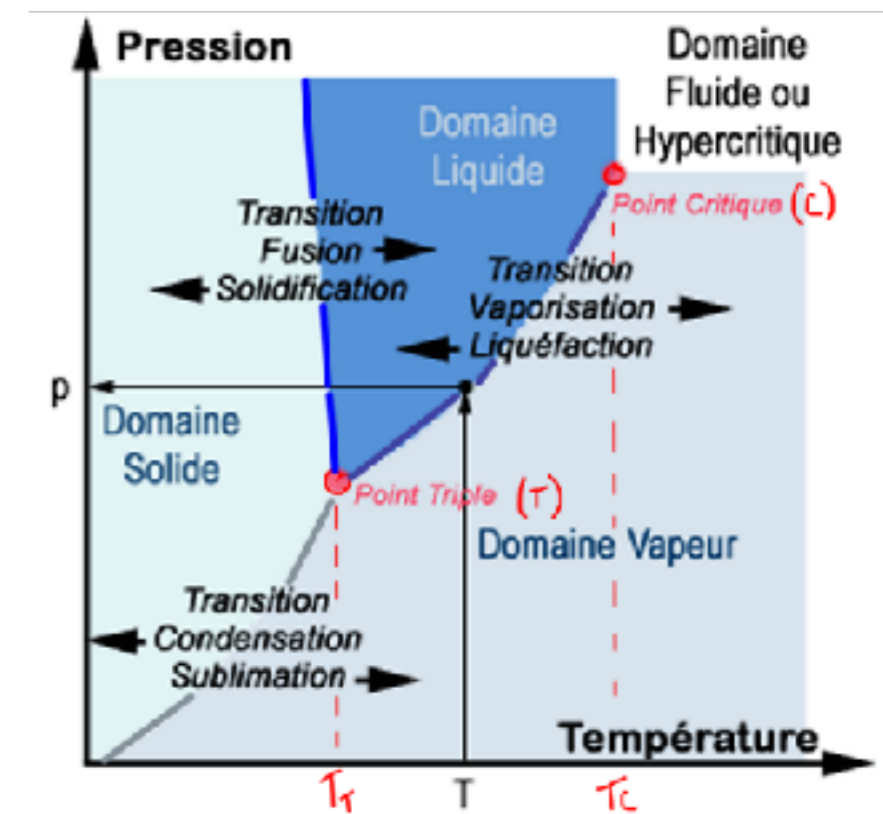
Un système thermodynamique **fermé, à l'équilibre**, peut être décrit à partir des trois **variables d'état**: pression, température et volume.

Pour chaque corps pur, il est établi expérimentalement des diagrammes de phases qui permettent d'indiquer sous quelle phase ce corps se trouve suivant les valeurs des variables d'état. Le diagramme le plus simple à étudier est le diagramme  $(p, T)$  (diagramme dans lequel  $V$  est fixé).

### 3.1. ETUDE DESCRIPTIVE DU DIAGRAMME

Le diagramme est constitué de trois courbes (**courbes de changement d'état**) qui divisent le plan  $(p, T)$  en trois domaines distincts, correspondant aux domaines d'existence du corps pur en phase solide, liquide ou gaz (vapeur).

A l'intérieur de l'un des trois domaines, le système est **divariant**, c'est-à-dire que les paramètres  $p$  et  $T$  sont indépendants.



# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

## 3.1.1. CONDITION D'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

Deux phases différentes ne coexistent à l'équilibre que sur les courbes (frontières) du diagramme  $(p, T)$  qui séparent leurs zones de stabilité. Dans ce cas, le système est **monovariant**, c'est-à-dire que les paramètres  $p$  et  $T$  ne sont pas indépendants, un seul paramètre intensif est nécessaire et suffisant pour décrire le système diphasé.

Un corps pur ne peut exister à l'équilibre simultanément dans deux phases différentes  $I$  et  $II$  que si la pression et la température vérifient la relation:

$$p = p_{I-II}(T)$$

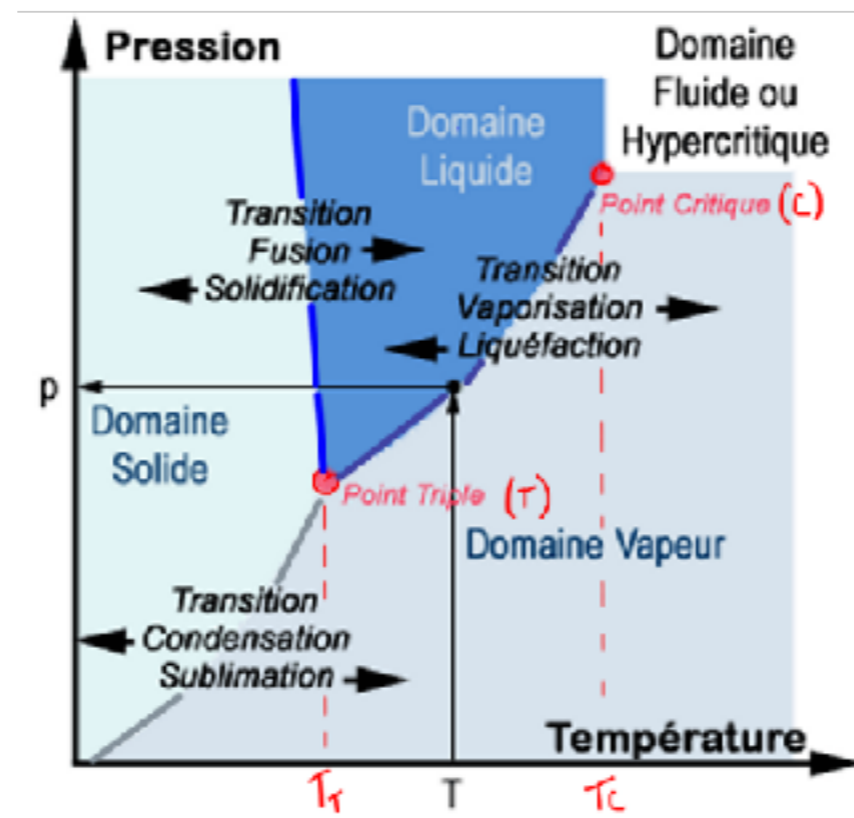
où  $p_{I-II}(T)$  est la **pression d'équilibre à la température**  $T$  pour les phases  $I$  et  $II$  de ce corps pur.

La courbe séparant les zones de stabilité (frontière) des phases  $I$  et  $II$  dans le diagramme de phases  $(p, T)$  est la représentation graphique de la pression d'équilibre  $p_{I-II}(T)$  en fonction de  $T$ . Elle dépend **exclusivement de la température**.

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

## 3.1.2. POINT TRIPLE T

Il existe sur le diagramme un point, appelé **point triple**, correspondant à l'intersection des trois courbes de changement d'état. Au point triple, les trois phases solide, liquide et vapeur coexistent et sont à l'équilibre thermodynamique. Au point triple, le système est invariant, c'est-à-dire qu'il n'y a « aucune liberté » pour déterminer la pression et la température en ce point, elles **dépendent uniquement de la nature du corps considéré**.

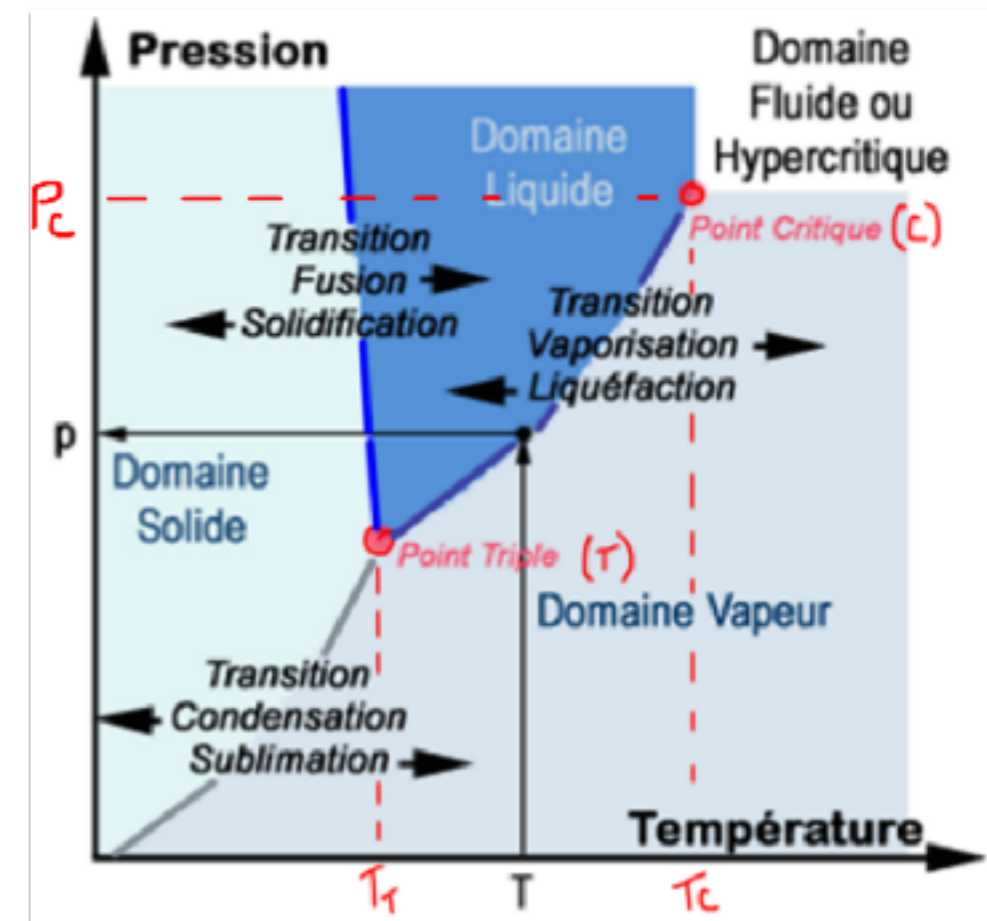


# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

## 3.1.3. POINT CRITIQUE C

Contrairement à la courbe de fusion correspondant à l'équilibre des phases solide et liquide qui n'est pas limitée aux hautes pressions, la courbe de vaporisation (équilibre phase liquide - phase gazeuse) se termine en un point appelé **point critique** du corps pur et noté C. Ce point est caractérisé par les pressions et températures critiques respectivement notées  $p_C$  et  $T_C$ .

L'état physique du corps pur pour une température supérieure à sa température critique et une pression supérieure à sa pression critique est appelé **domaine fluide** ou **fluide hypercritique** (ou encore **fluide supercritique**). Cet état fluide ne peut être qualifié ni de gazeux, ni de liquide. Les liquides et les gaz sont indiscernables dans cet état. C'est en quelque sorte un état indéfini, car au-delà du point critique, les transitions de phase sont impossibles et il donc n'est plus possible de distinguer gaz et liquide.

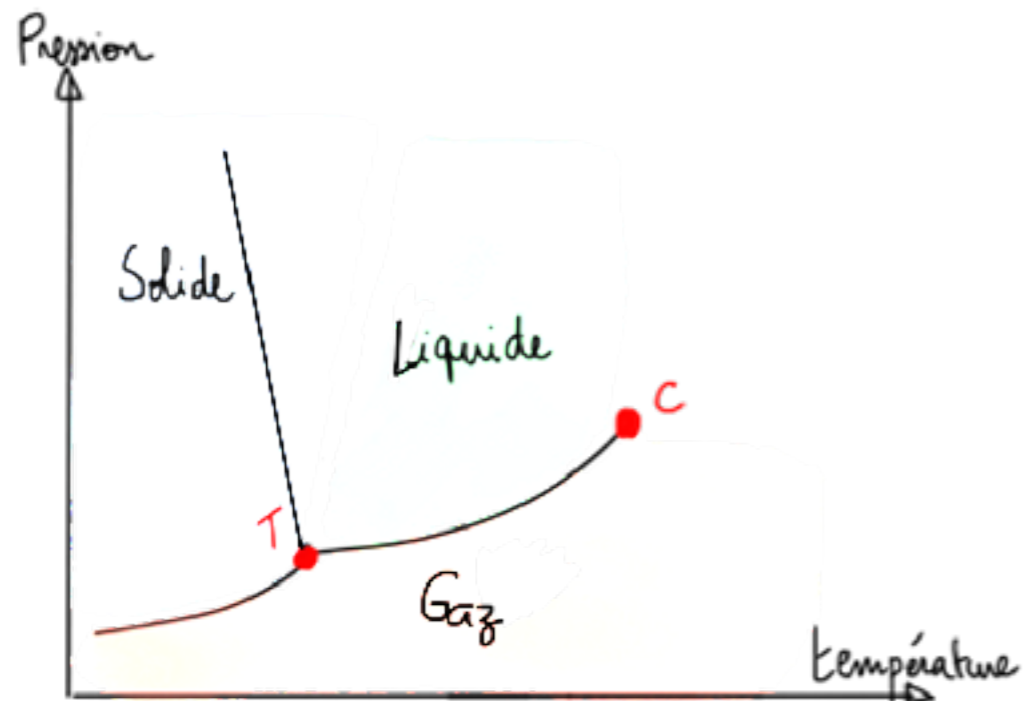


# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

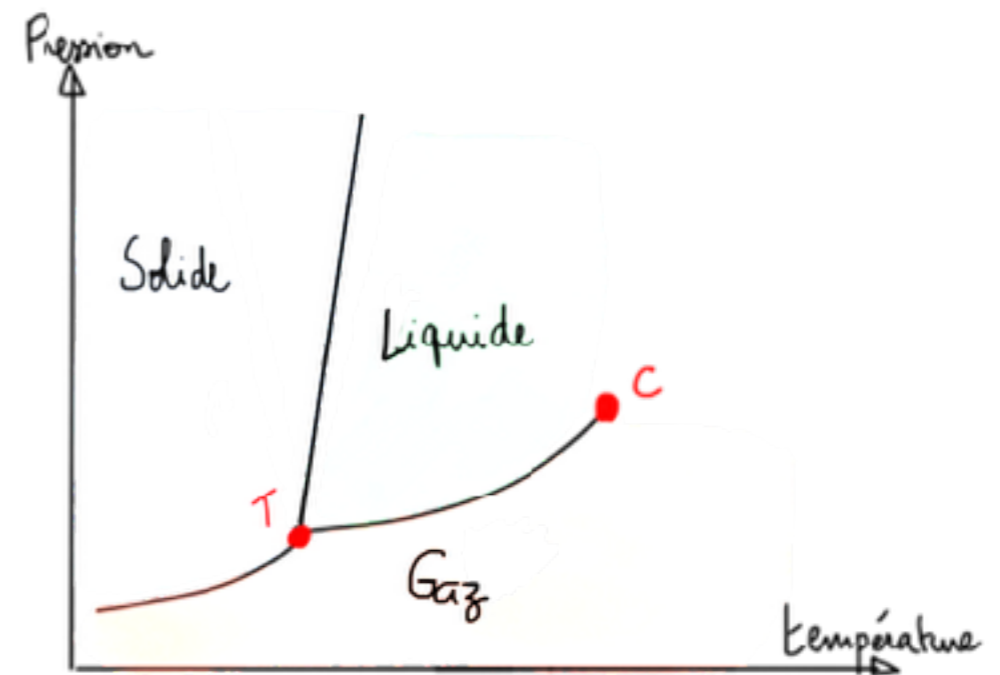
## REMARQUE

Le diagramme de phase précédemment représenté correspond à celui de l'eau, car la pente de la courbe de fusion est **négative**. Cette particularité n'est observée que pour l'eau et le bismuth.

Pour tous les autres corps purs, la pente de la courbe de fusion est **positive**.



Cas de l'eau (bismuth)



Cas de tous les corps purs

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

## 4. EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN CORPS PUR

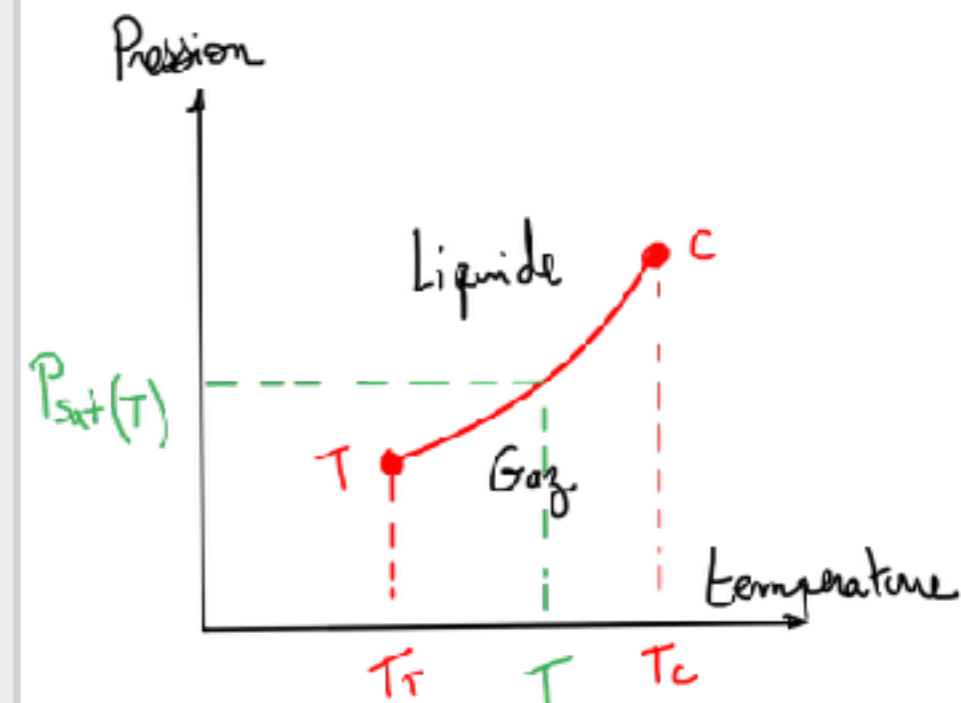
On s'intéresse à présent à l'équilibre entre un corps pur sous les formes liquide et gaz (plus généralement désigné par le mot vapeur)

### 4.1. PRESSION DE VAPEUR SATURANTE

La pression d'équilibre entre le liquide et le gaz à la température  $T$ , notée  $p_{sat}(T)$ , est appelée **pression de vapeur saturante**. La courbe représentative de la pression de vapeur saturante en fonction de la température commence au point triple  $T$  et se termine au point critique  $C$ . C'est le lieu des points où il y a équilibre entre le liquide et la vapeur.

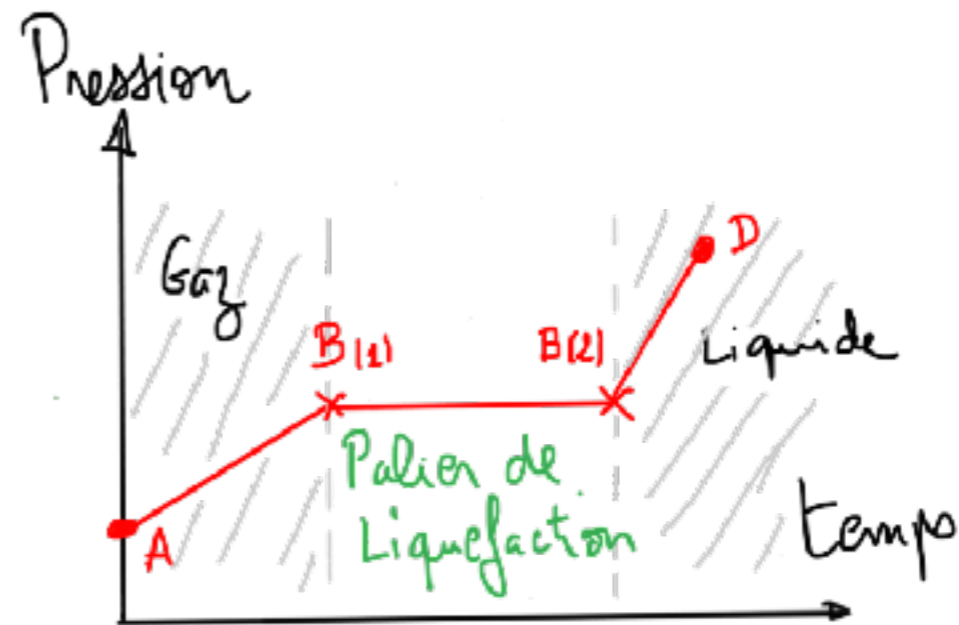
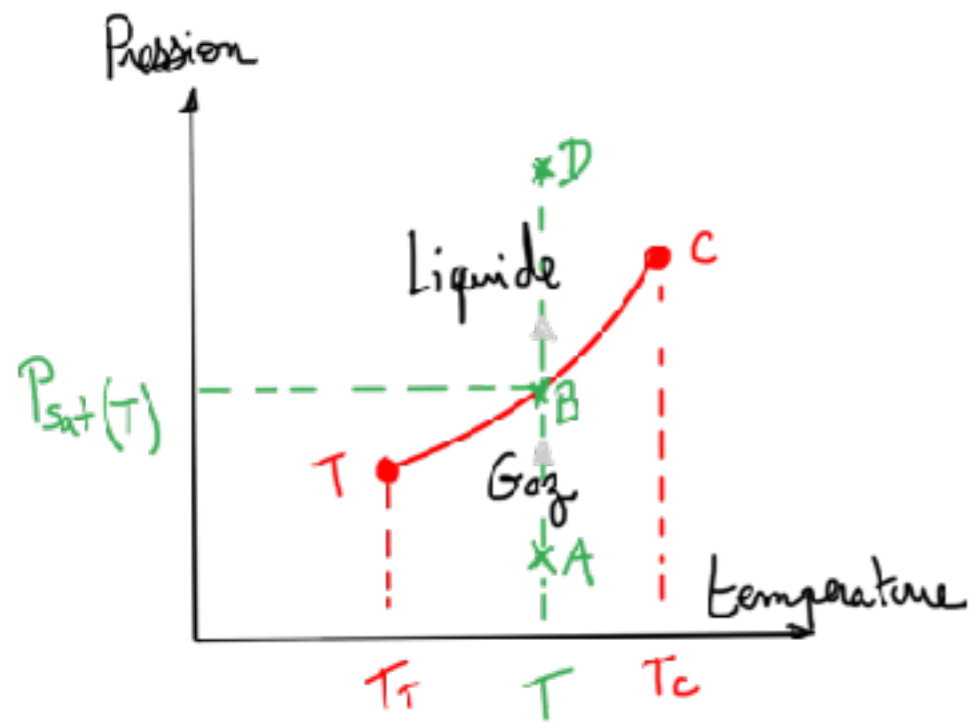
Pour un système contenant un corps pur, à la température  $T$  (fixée) et à la pression  $p$  :

- si  $p < p_{sat}(T)$ , le système à l'équilibre ne contient que de la vapeur, qualifiée de **vapeur sèche**
- si  $p = p_{sat}(T)$ , le système à l'équilibre contient à la fois du liquide et de la vapeur, on dit qu'il y a **saturation**
- si  $p > p_{sat}(T)$ , le système à l'équilibre ne contient que du liquide



# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

Le suivi de la pression  $p$  au cours du temps, à  $T$  fixée, permet de faire les observations suivantes (plaçons-nous le long de la droite (AD)):



A partir du point A le gaz est comprimé, et la température  $T$  est maintenue constante.

- de A à  $B_{(1)}$  la vapeur est sèche
- en  $B_{(1)}$ , il y a apparition de la première goutte de liquide
- le long du **palier de liquéfaction**  $B_{(1)}B_{(2)}$  (ou palier de changement d'état), le gaz et le liquide sont en équilibre: il y a **saturation**. Pendant toute la durée de la liquéfaction du gaz, la pression reste constante et égale à la pression de vapeur saturante.
- en  $B_{(2)}$ , il y a disparition de la dernière bulle de vapeur
- de  $B_{(2)}$  à D, le corps pur est entièrement en phase liquide.



# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

## 4.2. DÉTERMINATION DU TITRE MASSIQUE EN VAPEUR: COMPOSITION DU MÉLANGE LIQUIDE-GAZ

Considérons un mélange liquide-vapeur à la température  $T$  fixée.

Soient:

$m_v$  la masse de vapeur dans le mélange

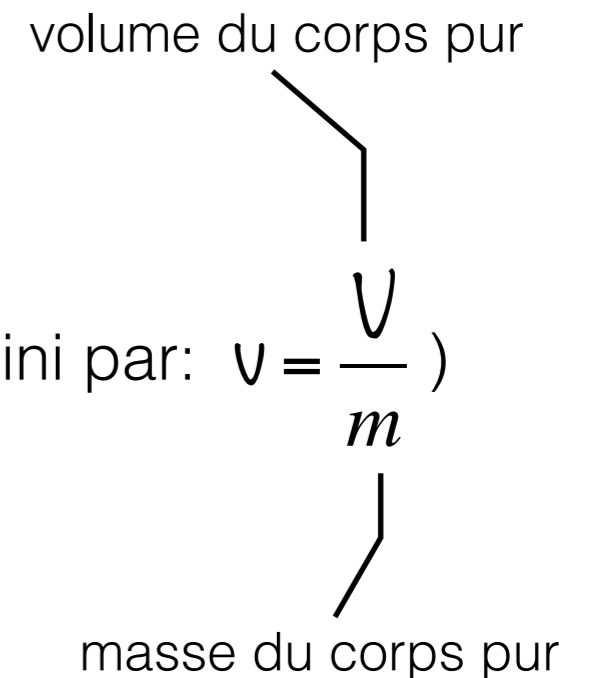
$m_L$  la masse de liquide dans le mélange

on a alors:  $m_v + m_L = m$  avec  $m$  la masse du corps pur.

$V$  le volume total occupé par les deux états du corps pur

$v_v$  le volume massique de vapeur (le volume massique est défini par:  $v = \frac{V}{m}$ )

$v_L$  le volume massique de liquide



Le titre massique  $x_v$  de vapeur est défini par la relation:  $x_v = \frac{m_v}{m}$

Le titre massique  $x_L$  de liquide est défini par:  $x_L = 1 - x_v = \frac{m_L}{m}$

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

Le volume total du mélange est alors:  $V = m_V v_V + m_L v_L$

En divisant cette équation par  $m$ , il vient:  $v = x_V v_V + x_L v_L = x_V v_V + (1 - x_V) v_L$

d'où le **titre massique en vapeur**:

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L}$$

et le **titre massique en liquide**:

$$x_L = 1 - x_V = \frac{v_V - v}{v_V - v_L}$$

## REMARQUE

Il est également possible d'obtenir les mêmes résultats en fonction du nombre de mole, on parlera alors de titre molaire en vapeur ou titre molaire en liquide.

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

## EXEMPLE:

On introduit dans une enceinte de volume  $V$  une masse  $m = 100\text{g}$  d'eau liquide. L'enceinte est maintenue à la température  $T = 423\text{ K}$ , température à laquelle la pression de vapeur saturante de l'eau est  $p_{sat}(T) = 4,76\text{ bar}$ . On veut déterminer l'état d'équilibre atteint par l'eau pour un volume  $V_1 = 50\text{ L}$ , puis un volume  $V_2 = 1\text{ L}$ .

On supposera que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait. Le volume massique de l'eau liquide à la température de l'expérience est  $v_L = 1,09 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . La masse molaire de l'eau est  $M_{eau} = 18,0 \cdot 10^{-3}\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On ne sait pas *a priori* si dans le système final l'eau est sous forme liquide uniquement, liquide et vapeur ou bien vapeur uniquement.

**Commençons par supposer** qu'il n'y a que de la vapeur. La pression est alors donnée par la loi des gaz parfaits:

$$p = \frac{mRT}{M_{eau} V}$$

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

- pour  $V_1 = 50$  L, nous obtenons alors:  $p_1 = \frac{0,1 \times 8,314 \times 423}{18 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^5$  Pa

Cette valeur étant inférieure à  $p_{sat}(T)$ , **l'hypothèse** d'une vapeur sèche est confirmée.

- pour  $V_2 = 1$  L, nous obtenons alors:  $p_2 = \frac{0,1 \times 8,314 \times 423}{18 \cdot 10^{-3} \times 1 \cdot 10^{-3}} = 195 \cdot 10^5$  Pa

Cette valeur étant supérieure à  $p_{sat}(T)$ , l'hypothèse d'une vapeur sèche est donc impossible.

Pour connaître complètement l'état d'équilibre du système dans **le deuxième cas**, il faut calculer le titre massique en vapeur  $x_V$ .

La masse de liquide dans le système est  $m_L = (1 - x_V)m$

et son volume  $V_L = m_L v_L = (1 - x_V)m v_L$

Le volume de la vapeur est ainsi  $V_V = V_2 - V_L = V_2 - (1 - x_V)m v_L$

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

La masse de vapeur est  $m_V = x_V m$

donc l'équation des gaz parfaits s'écrit:  $p_{sat} V_V = \frac{m_V RT}{M}$

soit  $p_{sat} (V_2 - (1 - x_V) m v_L) = \frac{x_V m RT}{M_{eau}}$

d'où: 
$$x_V = \frac{V_2 - m v_L}{\frac{m RT}{p_{sat} M_{eau}} - m v_L} = 0,022$$

Conclusion, pour  $V = V_2$  le système à l'équilibre est composé de  $m_V = 2,2\text{g}$  de vapeur d'eau et  $m_L = 97,8\text{g}$  d'eau liquide.

# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

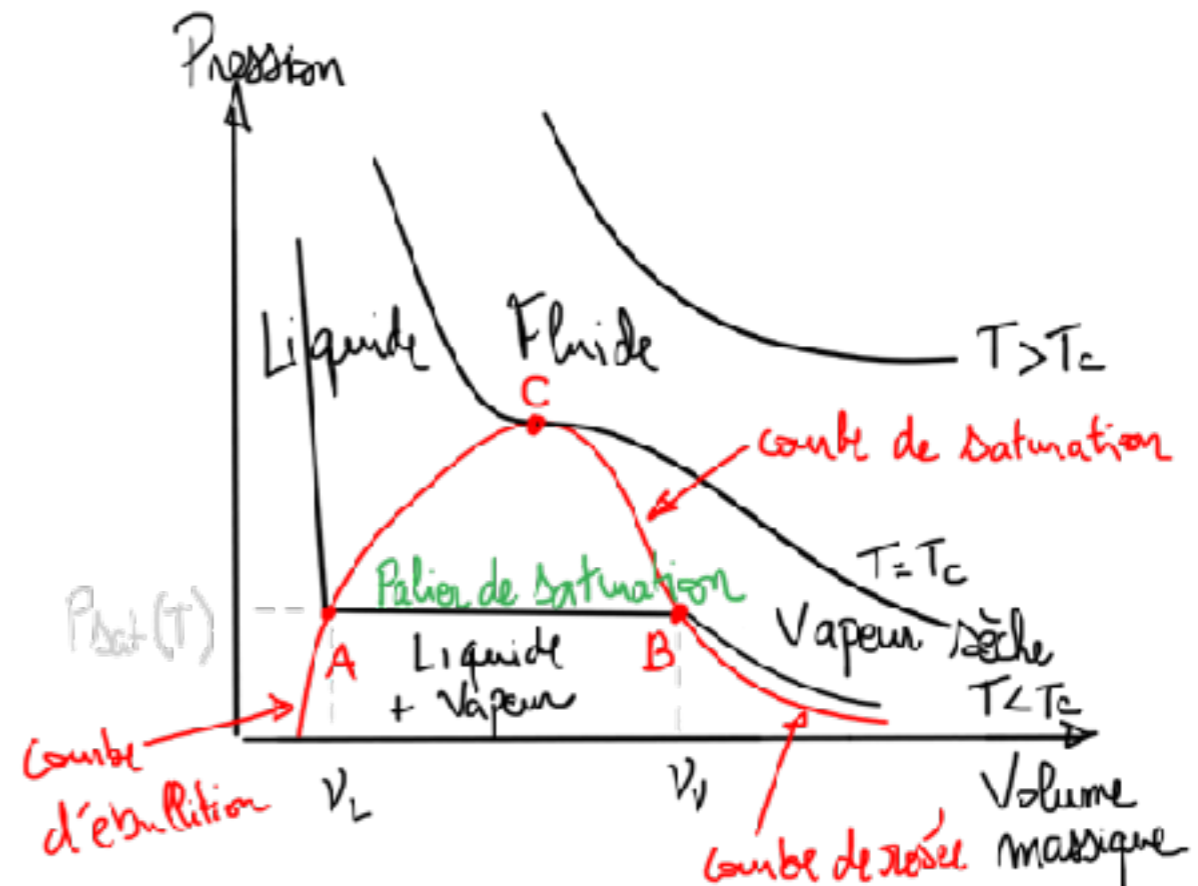
## 4.3. DIAGRAMME $(p, V)$ , DIAGRAMME DE CLAPEYRON

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'équilibre liquide-gaz dans le cadre du diagramme de « Clapeyron ». Nous nous limiterons au cas où la température et la pression sont supérieures à celles du point triple du corps pur envisagé.

- Courbe de saturation:

Sur le diagramme, la courbe en **rouge** est la **courbe de saturation**, son sommet C représente l'état critique du corps pur. Elle réunit l'ensemble des extrémités des paliers de changement d'état obtenu pour un réseau de température  $T$  constante telle que:  $T < T_C$

Chaque point à l'intérieur de cette courbe correspond à un état de saturation du corps pur: il y a coexistence des deux phases (liquide et vapeur).



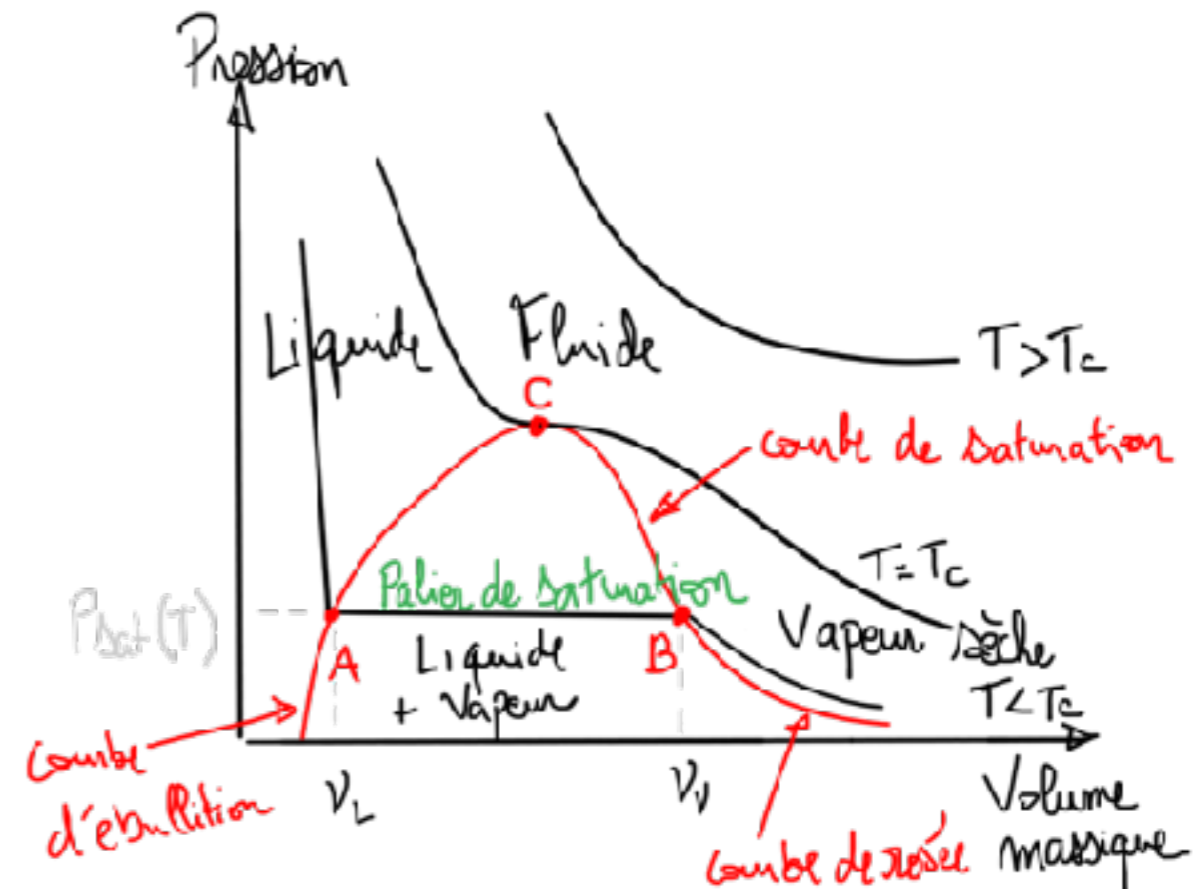
# INTRODUCTION AUX CORPS PUR DIPHASÉ EN ÉQUILIBRE

- Courbe de rosée:

L'ensemble des points B obtenus pour un réseau de températures constantes inférieures à la température critique constitue la portion de la courbe à droite de C appelée **courbe de rosée**. Tout point à droite de la courbe de rosée correspond à un état de vapeur sèche.

- Courbe d'ébullition:

L'ensemble des points A obtenus pour un réseau de températures constantes inférieures à la température critique constitue la portion de la courbe à gauche de C appelée **courbe d'ébullition**. Tout point à gauche de la courbe d'ébullition correspond à un état liquide.



Les courbes pour lesquelles  $T > T_c$  ne présentent plus de palier, il n'est plus possible d'obtenir le changement d'état. Il y a continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

# BILAN

- Expression de la pression en fonction de l'énergie cinétique

$$p = \frac{1}{3} n_V m u^2$$

- Définition de la température en fonction de l'énergie cinétique moyenne

$$\langle E_C \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

- **Equation d'état des gaz parfaits** sous la forme

$$pV = nRT$$

avec  $R$  constante des gaz parfaits

$$\Rightarrow R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Expression différentielle de l'énergie interne d'un système S à **volume constant**

$$dU = C_V dT$$



CHAPITRE 2:  
**ÉNERGIE ÉCHANGÉE PAR UN SYSTÈME AU COURS  
D'UNE TRANSFORMATION**

Cyril Pailler-Mattei  
(Laboratoire de Biophysique ISPB-Lyon1)  
**[cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr](mailto:cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr)**

# PLAN

**TRANSFORMATION THERMODYNAMIQUE**

**TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION**

**TRANSFERT THERMIQUE**

**BILAN**

# OBJECTIFS

La thermodynamique des systèmes à l'équilibre s'intéresse à des transformations d'un système thermodynamique d'un **état d'équilibre** à un autre **état d'équilibre**. Dans ce chapitre nous définirons différents types de transformations, puis nous nous intéresserons aux deux types d'échanges d'énergie que le système peut avoir avec l'extérieur au cours d'une transformation: le **travail** et le **transfert thermique** (ou **chaleur**).

# TRANSFORMATION THERMODYNAMIQUE

## 1. TRANSFORMATION, ÉTAT INITIAL, ÉTAT FINAL

On appelle **transformation thermodynamique** le passage d'un système thermodynamique d'un **état d'équilibre**, appelé **état initial**, à un nouvel état d'équilibre, appelé **état final**.

Lorsque l'on étudie une transformation thermodynamique, il faut toujours bien **préciser le système S considéré**. Dans notre cas, celui-ci devra toujours être **un système fermé**.

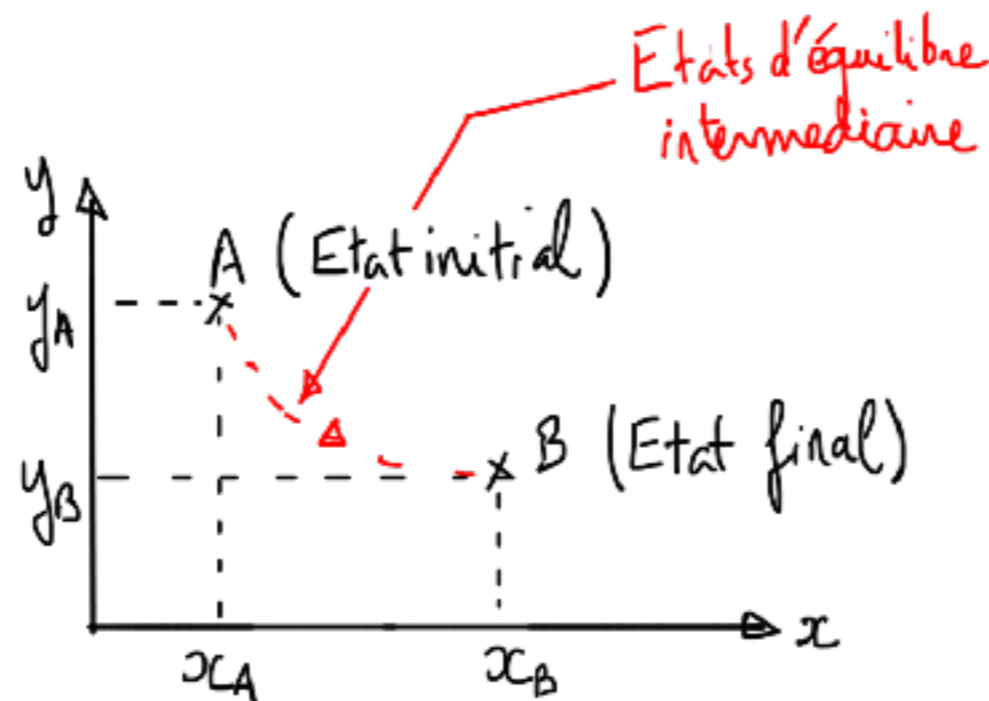
Pour provoquer la transformation d'un système S, il faut imposer à S une modification d'une de ses variables d'état ou bien changer les conditions extérieures. Le système est alors mis hors équilibre et il évolue vers **un nouvel état d'équilibre**.

# TRANSFORMATION THERMODYNAMIQUE

## 2. TRANSFORMATION QUASI-STATIQUE

Une transformation **quasi-statique** est une transformation constituée d'une **succession d'états d'équilibre thermodynamique** très proches les uns des autres, pour lesquels les grandeurs sont parfaitement définies (il est en revanche difficile de bien définir l'état du système entre chaque étape (entre chaque état d'équilibre intermédiaire)).

Une transformation réelle conduite très lentement peut être assimilée à une transformation quasi-statique. Il est parfois possible de revenir de l'état final à l'état initial en repassant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires très rapprochés.



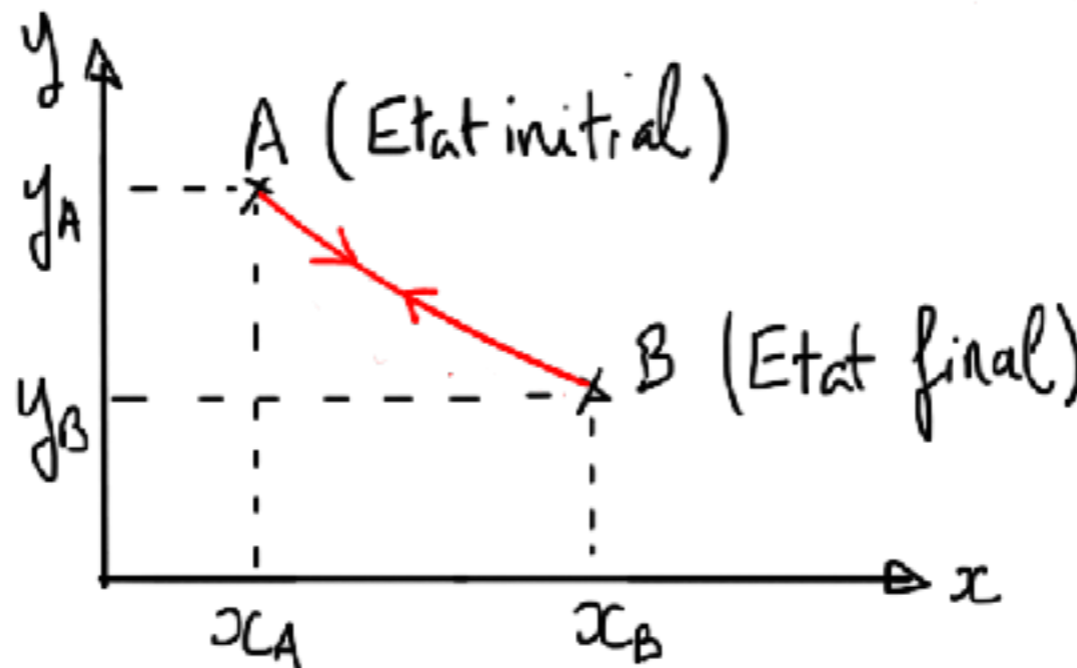
# TRANSFORMATION THERMODYNAMIQUE

## 3. TRANSFORMATION REVERSIBLE

Une transformation **réversible** correspond au cas **limite théorique** où les états d'équilibre intermédiaires sont **infinitement proches**. Ce qui implique qu'**à tout instant** les variables d'état sont **parfaitement définies** par l'équation d'état.

Comme pour les transformations quasi-statiques, les transformations réversibles sont conduites de manière infiniment lente.

Dans le cas d'une transformation réversible, le système et son environnement peuvent **retourner de l'état final vers l'état initial par le même chemin que celui emprunté pour passer de l'état initial à l'état final**.



# TRANSFORMATION THERMODYNAMIQUE

## 4. DIFFÉRENTS TYPES DE TRANSFORMATIONS

### 4.1. TRANSFORMATION ISOCHORE

Une transformation est **isochore** quand le **volume du système est constant** au cours de la transformation

#### REMARQUES

- Lorsqu'une transformation est isochore on connaît *a priori* le volume du système à tout instant.
- Un système enfermé dans un récipient rigide indéformable subit une transformation obligatoirement isochore.

### 4.2. TRANSFORMATION ISOBARE

Une transformation est **isobare** quand la pression **du système est constante** au cours de l'ensemble de la transformation

# TRANSFORMATION THERMODYNAMIQUE

## REMARQUE

En pratique une transformation isobare est une transformation assez lente, dans laquelle la pression du système est imposée par l'extérieure.

## EXEMPLE:

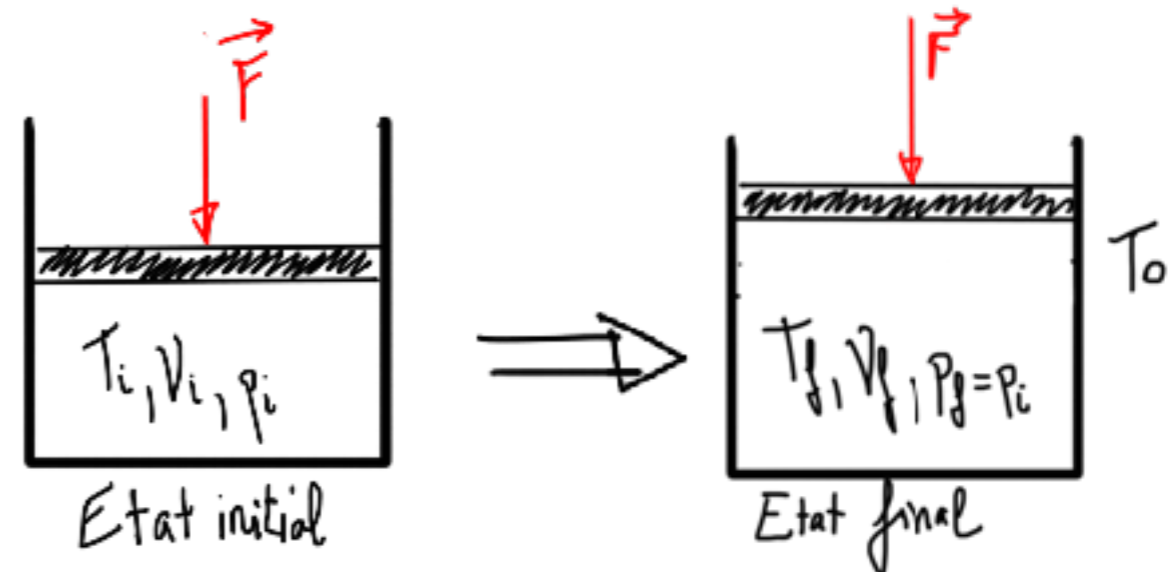
Soit un échantillon de gaz parfait dans un état initial  $(p_i, V_i, T_i)$ , enfermé dans une enceinte fermée par un piston mobile, sur lequel une force extérieure  $\vec{F}$  constante est appliquée.

On souhaite faire passer le gaz dans un état final suivant une transformation isobare en le plaçant dans un milieu extérieur à la température  $T_0$ .

La transformation est terminée quand l'équilibre thermique entre le gaz et l'extérieur est établi, c'est-à-dire lorsque:  $T_f = T_0$

On souhaite alors déterminer le volume final du gaz dans l'enceinte.

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f V_f}{T_f} \Rightarrow V_f = V_i \frac{T_0}{T_i}$$





# TRANSFORMATION THERMODYNAMIQUE

## 4.3. TRANSFORMATION ISOTHERME

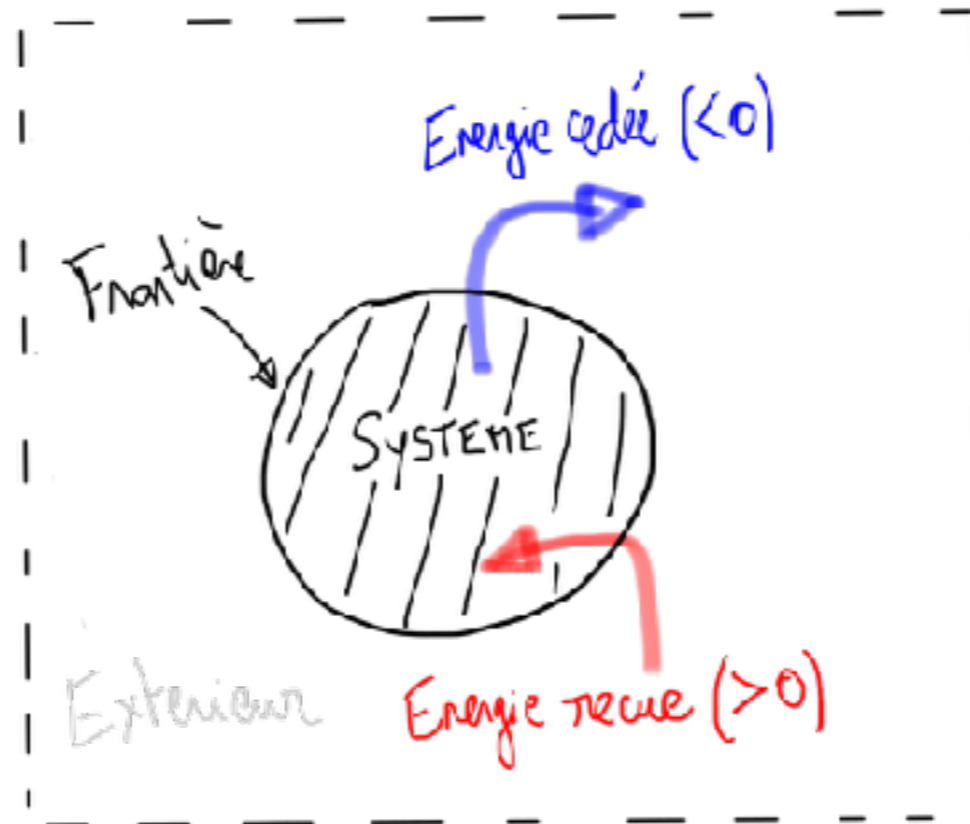
Une transformation est **isotherme** quand la température du système est définie tout au long de la transformation et garde **une valeur constante**.

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## 1. PRÉAMBULE

Au cours d'une transformation, un système échange généralement de l'énergie avec l'extérieur. D'une manière générale:

Les échanges d'énergie d'un système sont **toujours exprimés en valeur algébrique**: ils sont **positifs** lorsque le système choisi reçoit de l'énergie et **négatifs** lorsqu'il en cède.



# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

Dans ce paragraphe on s'intéresse à l'énergie reçue par un système grâce aux forces de pression. Cette énergie n'est autre que le **travail de ces forces**.

## 2. EXPRESSION GÉNÉRALE DU TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION EXTÉRIEURES

### 2.1. TRAVAIL ÉLÉMENTAIRE DES FORCES DE PRESSION: CAS DU PISTON

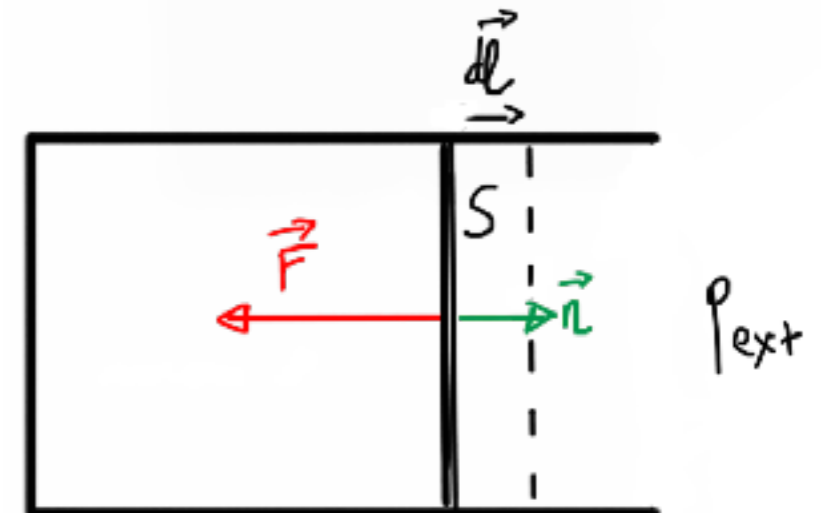
Soit un gaz contenu dans un cylindre **indéformable** fermé par un piston mobile (se déplaçant sans frottement) de masse négligeable. Le système  $S$  étudié est l'ensemble gaz + piston. Soit  $p_{ext}$  la pression régnant à l'extérieur du système, elle applique une force  $\vec{F}$  telle que:  $\vec{F} = -p_{ext} S \vec{n}$

ou  $S$  est la surface du piston et  $\vec{n}$  le vecteur unitaire perpendiculaire à la surface du piston dirigé de l'intérieur du système vers l'extérieur (**vecteur normal** à la surface  $S$ ).

Pour un déplacement élémentaire  $d\vec{l}$  du piston, le travail de la force  $\vec{F}$  s'écrit:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = -p_{ext} S \vec{n} \cdot dl \vec{n}$$

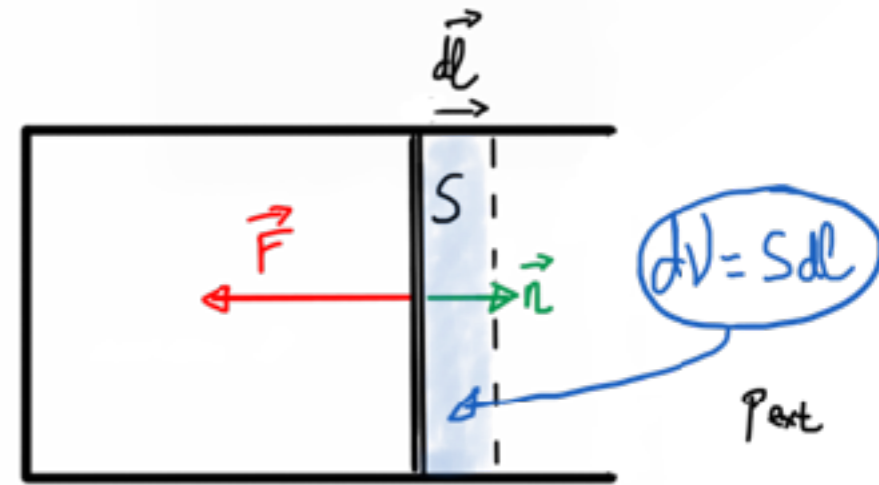
$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = -p_{ext} S dl$$



# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = -p_{ext} S dl$$

$$\Rightarrow \delta W = -p_{ext} dV$$



## REMARQUES

- Le travail élémentaire se note  $\delta W$  avec un  $\delta$  et non  $d$  parce qu'il **ne s'agit pas d'une variation d'une fonction d'état du système**. Le travail total pour une transformation finie se note donc  $W$  et **non**  $\Delta W$ . La notation  $\Delta X$  étant réservée à la variation d'une grandeur  $X$  fonction de l'état du système.
- Ce résultat établi dans le cadre d'un système cylindre+piston peut être **étendu à tous les systèmes thermodynamiques** quelle que soit leur forme.

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## 2.2. TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION DANS LE CAS D'UNE TRANSFORMATION FINIE

Pour une **transformation finie** allant de l'**état d'équilibre initial** A à l'**état d'équilibre final** B, les forces de pression extérieures effectuent le travail:

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B -p_{ext} dV$$

unité le Joule, noté J

### REMARQUE

La signification physique du signe « - » dans l'expression du travail est liée à la **convention de signe** concernant les échanges d'énergie d'un système thermodynamique. Le calcul du travail fait toujours référence au travail reçu par le système thermodynamique. Il est alors **positif** lorsque le volume du système diminue ( $dV < 0$ ) : il faut fournir un travail pour comprimer le système dans un volume plus petit. Inversement, un système qui se détend en augmentant de volume ( $dV > 0$ ) reçoit un travail négatif de l'extérieur, donc en fait fournit du travail.

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## 2.3. TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION DANS DEUX CAS PARTICULIERS

### 2.3.1. CAS D'UNE TRANSFORMATION ISOCHORE

Pour une transformation **isochore**, le volume ne variant pas, on a alors  $dV = 0$ , le travail élémentaire est donc nul:  $\delta W = 0$

Au cours d'une transformation isochore, le travail des forces de pression est nul

### 2.3.2. CAS D'UNE TRANSFORMATION ISOBARE

Pour une transformation **isobare**, si **le volume varie**, d'un volume initial  $V_i$  à un volume final  $V_f$ , alors on a nécessairement:  $p_{\text{int}} = p_{\text{ext}} = p$

Le travail des forces de pression au cours d'une transformation isobare est alors:

$$W = -p(V_f - V_i)$$

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## 2.4. TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION DANS LE CAS D'UNE TRANSFORMATION MÉCANIQUEMENT RÉVERSIBLE

### *2.4.1. EXPRESSION DU TRAVAIL*

Une transformation **mécaniquement réversible** est une transformation au cours de laquelle la pression  $p$  du système est définie à chaque instant et toujours **égale à la pression extérieure**, soit:

$$p = p_{ext}$$

Dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible le travail des forces de pression s'exerçant sur le système s'écrit donc:

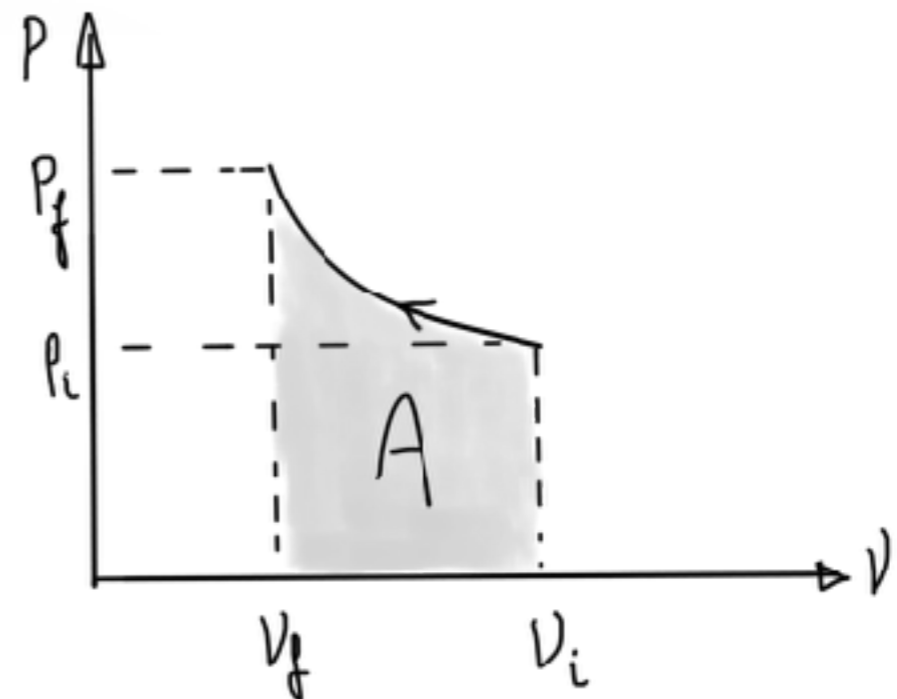
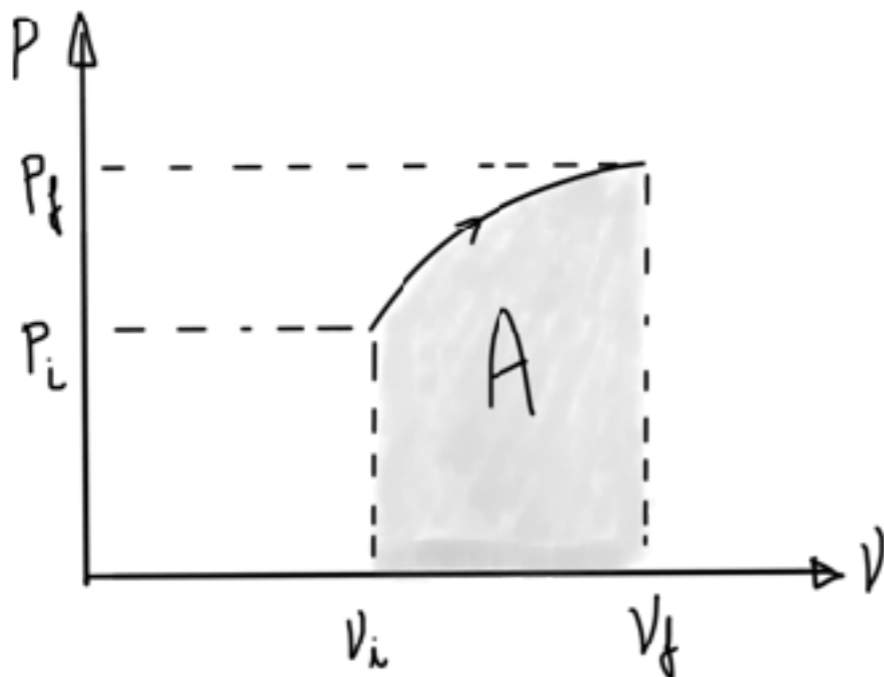
$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B -p dV$$

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## 2.4.2. INTERPRÉTATION GÉOMÉTRIQUE

Il est possible d'interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans le diagramme  $(p, V)$  (diagramme de Clapeyron).

Soit la courbe suivie par le système dans sa transformation entre le point initial de coordonnées  $(p_i, V_i)$  et le point final de coordonnées  $(p_f, V_f)$ . Le travail  $W = \int_{V_i}^{V_f} -p(V) dV$  est au signe près, d'après les propriétés de l'intégrale, l'aire  $A$  comprise entre la courbe de la fonction  $p(V)$  et l'axe des abscisses (surface grisée sur la figure).





# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

La valeur absolue du travail des forces de pression est égale à l'aire  $A$  comprise entre la courbe représentant la transformation du système dans le diagramme de Clapeyron et l'axe des abscisses.

Le travail (compté algébriquement) est :

- positif, si  $V_f < V_i$  (le système reçoit du travail si son volume diminue)
- négatif, si  $V_f > V_i$  (le système cède du travail si son volume augmente)

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## 2.4.3. TRAVAIL REÇU PAR LE SYSTÈME AU COURS D'UNE TRANSFORMATION CYCLIQUE

On s'intéresse à présent au cas d'une **transformation cyclique** du système, c'est-à-dire au cours de laquelle il passe d'un état A à un état B, puis revient à l'état A par un autre chemin.

On suppose que  $V_B > V_A$ . Le travail reçu par le système est alors négatif lors de la transformation de A vers B, puis positif lors de la transformation de B vers A. Le **travail total** reçu par le système au cours de la transformation cyclique est alors donné par:

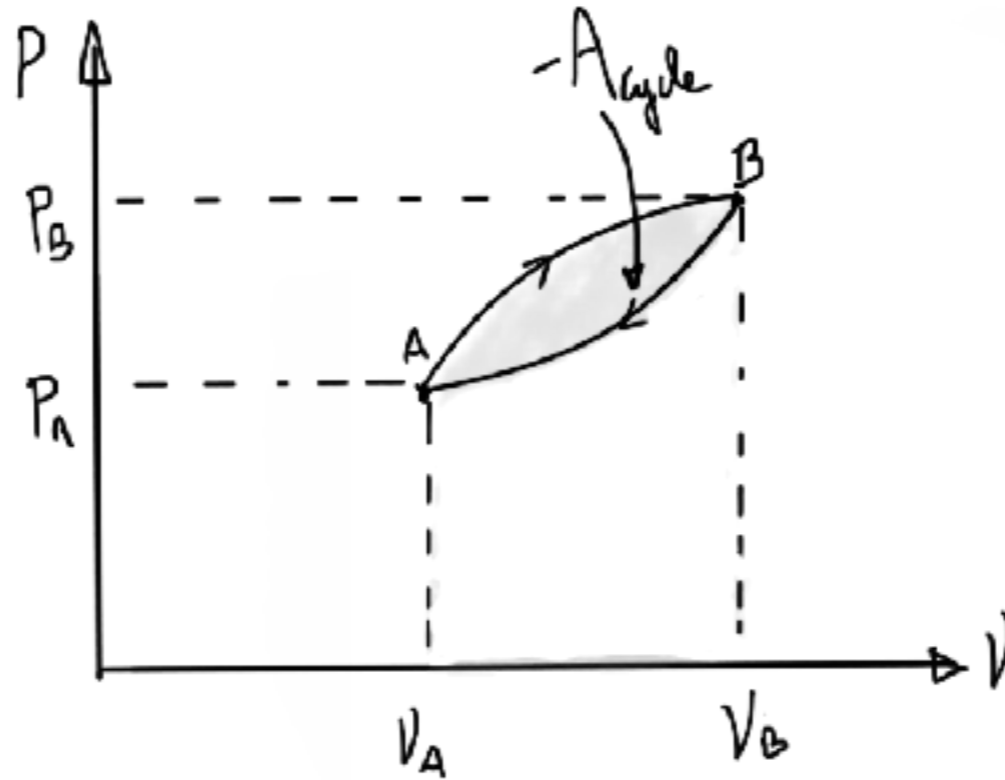
$$W_{cycle} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$$

### REMARQUE

Le travail total (travail algébrique) reçu par le système au cours du cycle **n'est pas nul**.

Le travail total au cours du cycle est égal en valeur algébrique à l'aire  $A_{cycle}$  entourée par le chemin du cycle dans le diagramme de Clapeyron.

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION



Le travail des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle est **négatif** lorsque le cycle est décrit dans le **sens horaire** dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système **fournit du travail**. Un tel cycle est appelé **cycle moteur**.

Le travail des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle est **positif** lorsque le cycle est décrit dans le sens **anti-horaire** (ou sens trigonométrique) dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système **reçoit du travail**. Un tel cycle est appelé **cycle récepteur**.

Dans les deux cas, la valeur absolue du travail échangé par le système est égale à l'aire de la surface délimitée par le cycle:  $|W| = A_{cycle}$

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## REMARQUE

Ces résultats montrent bien que le travail **n'est pas la variation d'une fonction d'état**, car il ne dépend pas uniquement de l'état initial et de l'état final du système, mais il dépend du chemin suivi durant la transformation.

# TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

## EXEMPLE:

Soit un système composé de  $n$  moles de gaz, supposé parfait. On suppose que le gaz subit une **transformation isotherme mécaniquement réversible**.

On note  $T$  la température du système et  $p_i$  et  $p_f$  les pressions du gaz à l'état initial et final. Le volume du gaz à l'état initial et l'état final est respectivement noté  $V_i$  et  $V_f$ .

On se propose de déterminer l'expression du travail des forces de pression lorsque le gaz passe de l'état initial à l'état final.

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{p_i}^{p_f} p dV$$

d'après l'équation des gaz parfaits on a:  $pV = nRT$

$$\text{d'ou: } W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

également en fonction de  $p$

$$\Rightarrow W = nRT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

# TRANSFERT THERMIQUE

## 1. DÉFINITION

Un système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans l'intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique. Ce transfert d'énergie s'appelle **transfert thermique**, ou **quantité de chaleur**.

La quantité d'énergie échangée entre un système thermodynamique  $S$  et l'extérieur par transfert thermique est notée  $Q$  (unité le Joule, notée J). C'est une quantité **algébrique**, par convention elle est comptée **positivement** lorsque le système **reçoit de la chaleur** et **négativement** lorsque celui en **cède**.

# TRANSFERT THERMIQUE

## 2. LES TROIS MODES DE TRANSFERT THERMIQUE

Le transfert thermique (ou quantité de chaleur) s'opère entre deux systèmes en contact **si leur température est différente**. **Le système dont la température est la plus élevée cède de l'énergie (de la chaleur) au système dont la température est la plus basse**. **Ce transfert d'énergie** se passe à l'échelle microscopique et il n'est perceptible à l'échelle macroscopique que par la transformation des systèmes qu'il provoque: variation de température, changement d'état...

Il existe trois modes de transfert thermique (ou transfert de chaleur):

- **La conduction thermique**: c'est le mode de transfert thermique entre deux systèmes séparés par un milieu matériel immobile. Le transfert d'énergie résulte alors des **collisions entre les particules microscopiques constituant le système et la paroi du système** (ces particules sont animées d'un mouvement d'agitation thermique quelle que soit la nature du système). Les particules du système ayant la température la plus élevée ont une énergie cinétique d'agitation thermique supérieure à celle du système ayant une température plus basse. Lors des chocs, les premières cèdent de l'énergie aux particules de la paroi (transfert de quantité de mouvement) et les deuxièmes reçoivent de l'énergie de la paroi (transfert d'énergie de proche en proche).

# TRANSFERT THERMIQUE

- **La convection thermique**: c'est le mode de transfert thermique entre deux systèmes liés au mouvement d'un fluide « commun » aux deux systèmes.
- **Le rayonnement thermique**: il met en jeu les ondes électromagnétiques émises par les particules des deux systèmes thermodynamiques à cause de leur mouvement d'agitation thermique. Les photons émis par chacun des systèmes sont reçus par l'autre, qui en absorbe une partie. Il y a ainsi transfert d'énergie dans les deux sens, mais du fait que le système le plus chaud émet plus d'énergie que le système le plus froid, le transfert global se fait du système chaud vers le système froid.

## APPLICATION: LE FOUR ÉLECTRIQUE

**Rayonnement** dû aux résistances chauffantes (majoritairement) + **conduction** (plat-aliment)...si four à chaleur tournante alors on ajoute le phénomène de **convection** (efficacité accrue).



# TRANSFERT THERMIQUE

## 3. TRANSFORMATION ADIABATIQUE

Une transformation **adiabatique** est une transformation au cours de laquelle le système **n'a aucun échange d'énergie par transfert thermique avec l'extérieur**, ce qui implique:

$$Q = 0$$

### REMARQUE

Une transformation adiabatique **n'implique pas nécessairement que la température du système reste constante**, contrairement au cas isotherme. En effet, la transformation adiabatique n'est pas sans échange d'énergie, il peut y avoir un échange d'énergie mécanique entre le milieu extérieur et le système, dans ce cas les variables d'états (température, volume, pression) peuvent varier.

# TRANSFERT THERMIQUE

## 4. NOTION DE THERMOSTAT

Un **thermostat** est un système thermodynamique fermé dont la température  $T$  ne varie pas même s'il échange de l'énergie (sous forme de transfert thermique).

# BILAN

- Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux deux types d'échanges d'énergie que le système peut avoir avec l'extérieur au cours d'une transformation: le **travail** et le **transfert thermique** (ou **chaleur**).
- Pour une **transformation finie** allant de l'**état d'équilibre initial A** à l'**état d'équilibre final B**, le travail des forces de pression extérieures s'écrit:

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B -p_{ext} dV$$

unité le Joule, noté J

- Un système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans l'intervention d'une action mécanique. Ce transfert d'énergie s'appelle **transfert thermique**, ou **quantité de chaleur**, il est noté  $Q$  (unité le Joule, noté J).

## CHAPITRE 3:

# PREMIER PRINCIPE. BILAN D'ÉNERGIE

Cyril Pailler-Mattei  
(Laboratoire de Biophysique ISPB-Lyon1)  
**[cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr](mailto:cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr)**

# PLAN

**1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

**LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE**

**BILAN**

# OBJECTIFS

Le **premier principe de la thermodynamique** exprime la **conservation de l'énergie**. Ainsi un système isolé, c'est-à-dire n'ayant aucun échange d'énergie avec l'extérieur, a une énergie constante.

## REMARQUE

Un **principe** est une proposition établie par voie inductive qui généralise des résultats expérimentaux. Un principe ne se démontre pas, mais se vérifie par l'expérience dans toutes ses conséquences.

# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1. 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

### 1.1. ENERGIE TOTALE D'UN SYSTEME THERMODYNAMIQUE

**L'énergie totale**  $E$  d'un **système thermodynamique**  $S$  est la somme de:

- son **énergie cinétique macroscopique**  $E_C$  dans le référentiel de l'étude
- son **énergie potentielle macroscopique**  $E_P$  (liée à une interaction avec le milieu extérieur)
- son **énergie interne**  $U$

On a donc:

$$E = E_C + E_P + U$$

# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1.2. ENONCÉ (GÉNÉRALISÉE)

Dans un repère galiléen, au cours d'une transformation thermodynamique quelconque d'un **systeme fermé**  $S$ , la **variation** de l'énergie totale  $\Delta E$  de  $S$ , entre deux instants, est égale à la quantité d'énergie **échangée avec le milieu extérieur**, par **transfert thermique** (chaleur) et **transfert mécanique** (travail), telle que:

$$\Delta E = W + Q$$

### REMARQUES

- Il est important de se souvenir que le travail  $W$  et le transfert thermique  $Q$  sont des grandeurs algébriques ( $\Rightarrow$  convention de signe chapitre précédent).
- Dans le cadre de la PACES nous considérerons que les systèmes étudiés sont **au repos**, donc sans mouvement d'ensemble ( $E_C = 0$ ) et que leur énergie potentielle sera **constante** et **prise égale à 0** (état de référence de l'énergie potentielle), donc:

$$\Delta E = \Delta U = W + Q$$



# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1.3. REMARQUE « FONDAMENTALE »

L'équation du premier principe de la thermodynamique:  $\Delta U = W + Q$ , est relative à un système et à une transformation de ce système qui se définit par: un **état initial**, un **état final** et un **chemin menant de l'état initial à l'état final**.

Le terme  $\Delta U = U_f - U_i$  (variation de l'énergie interne) **ne dépend que** de l'état initial et l'état final du système et **est indépendant** du chemin suivi.

L'énergie interne est donc **une fonction d'état** du système thermodynamique.

En revanche, les termes  $W$  et  $Q$  **dépendent** du chemin suivi. Le travail et la chaleur, ne sont donc pas des fonctions d'état du système thermodynamique. Par contre, la somme  $W + Q$  est une fonction d'état (ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système)

# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1.4. FORME DIFFERENTIELLE DU PREMIER PRINCIPE

Pour une transformation infinitésimale d'un système thermodynamique fermé, le premier principe s'écrit:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

### REMARQUE

Les  $\delta$  employées pour exprimer les expressions du travail et de l'énergie thermique signifient que ces grandeurs **ne sont pas des variations de fonctions d'état**. Ce sont des grandeurs qui dépendent du chemin suivi, c'est-à-dire de la manière dont la transformation s'effectue.

# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1.5. OBTENTION DE LA VALEUR DU TRANSFERT THERMIQUE

Dans le cadre de la thermodynamique des états d'équilibres, le 1<sup>er</sup> principe permet de calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par un système au cours d'une transformation, tel que:

$$Q = \Delta U - W$$

# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1.6. TRANSFERT THERMIQUE POUR UNE TRANSFORMATION ISOCHORE

Dans une transformation **isochore** le travail des forces de pression est **nul**. S'il n'y a pas d'autre force que les forces de pression, on a alors  $W = 0$ . Le premier principe s'écrit alors:

$$\Delta U = Q$$

que l'on peut encore écrire:

$$\Delta U = Q = C_V \Delta T$$

(Cf. expression de l'énergie interne chapitre 1)

# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## EXEMPLE:

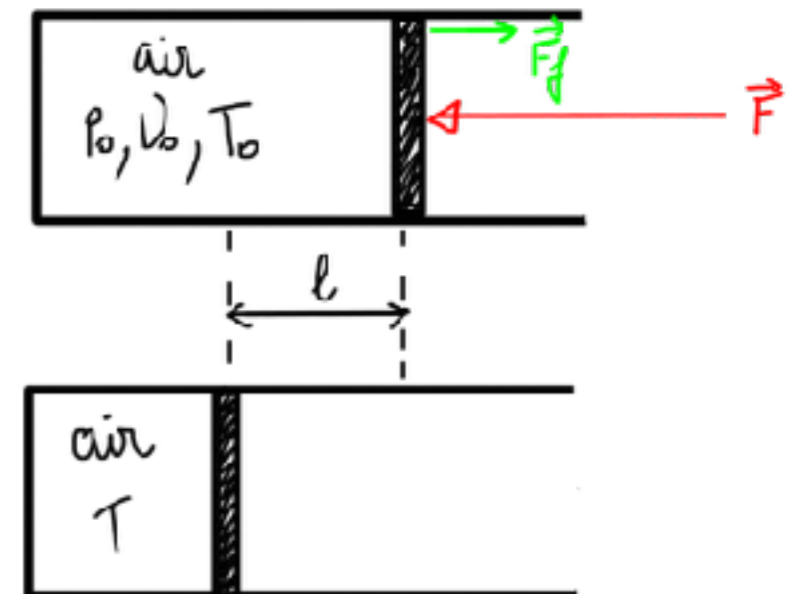
Soit un cylindre fermé par un piston (supposé sans masse) étanche contenant  $n$  moles d'air à la température  $T_0$ . On suppose que l'air contenue dans le piston est un **gaz parfait diatomique**, de capacité thermique molaire à volume constant  $C_{Vn} = \frac{5}{2}R$ .

On déplace **brutalement** le piston sur une longueur  $l$  en exerçant une force constante de norme  $\|\vec{F}\|$ . D'autre part, il s'exerce sur le piston une force de frottement constante de norme  $\|\vec{F}_f\|$ .

Quelle est la température  $T$  de l'air dans le cylindre?

L'air contenu dans le piston étant supposé parfait, on peut écrire d'après le 1<sup>er</sup> principe:

$$\Delta U = C_V \Delta T = nC_{Vn} (T - T_0) = \frac{5}{2}nR(T - T_0)$$



# 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

La **compression étant brutale**, on peut la considérer comme **adiabatique**, soit:  $Q = 0$

Le travail reçu par le gaz est le travail de la force  $\vec{F} - \vec{F}_f$  exercée par le piston (supposé sans masse), soit:

$$W = \int_l \|\vec{F}\| dl - \int_l \|\vec{F}_f\| dl \quad \Rightarrow \quad W = \|\vec{F}\|l - \|\vec{F}_f\|l = \|\vec{F} - \vec{F}_f\|l$$

On a alors d'après le 1<sup>er</sup> principe:  $\Delta U = W$

$$\text{soit: } \|\vec{F} - \vec{F}_f\|l = \frac{5}{2}nR(T - T_0)$$

$$\Rightarrow T = \frac{2}{5} \frac{\|\vec{F} - \vec{F}_f\|l}{nR} + T_0$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, on a:  $p_0 V_0 = nRT_0$

on obtient alors:

$$T = T_0 \left( \frac{2}{5} \frac{\|\vec{F} - \vec{F}_f\|l}{p_0 V_0} + 1 \right)$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 1. ENTHALPIE D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

### 1.1. DÉFINITION

On appelle **enthalpie** d'un système thermodynamique la fonction d'état, notée  $H$ , telle que:

$$H = U + pV$$

unité le Joule, noté J

### 1.2. PROPRIÉTÉS

L'enthalpie est une fonction d'état **extensive** (par construction). Pour un échantillon de corps pur monophasé, elle est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est aussi **additive**, ce qui s'écrit:

$$H_{S_1+S_2} = H_{S_1} + H_{S_2}$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 2. CAPACITÉ THERMIQUE À PRESSION CONSTANTE

### 2.1. DÉFINITION

On appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système thermodynamique **fermé** S, la grandeur notée  $C_p$ , telle que la variation  $dH$  de l'enthalpie de S lorsque la température varie de  $dT$  est:

$$dH = C_p dT$$

unité J.K<sup>-1</sup>

#### REMARQUE

La capacité thermique à pression constante dépend **en général de la température**. La variation d'enthalpie  $dH$  lorsque la température varie de  $dT$  s'écrit alors:

$$dH = C_{p(T)} dT$$



# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 2.2. PROPRIÉTÉS

La capacité thermique à pression constante est une grandeur **extensive et additive**.

Pour un échantillon de corps pur, dont la « taille » est donnée par la quantité de matière  $n$ , elle est définie telle que:

$$C_p = nC_{pn}$$

avec  $C_{pn}$  la **capacité thermique molaire à pression constante** (qui s'exprime en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

Si la « taille » de l'échantillon de corps pur est donnée par rapport à sa masse, alors on a:

$$C_p = mC_{pm}$$

avec  $C_{pm}$  la **capacité thermique massique à pression constante** (qui s'exprime en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ).

En notant  $M$  la masse molaire du corps pur, on a  $m = nM$ , donc:  $C_{pn} = MC_{pm}$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## **3. TRANSFERT THERMIQUE DANS LE CADRE D'UNE TRANSFORMATION ISOBARE**

Considérons la compression **isobare** (pression  $p$ ) d'un système thermodynamique S. Le volume du système passe de  $V_i$ , son volume initial, à  $V_f$  son volume final.

Le travail des forces de pression s'écrit:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -p_{ext} dV = p_{ext} (V_i - V_f)$$

$$W = p(V_i - V_f)$$

car l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre, d'ou:  $p_{ext} = p_i = p_f = p$

Le premier principe permet d'exprimer le transfert thermique tel que:

$$Q = \Delta U - W$$

$$\Rightarrow Q = \Delta U - p(V_i - V_f) = U_f - U_i + pV_f - pV_i$$

$$\Rightarrow Q = U_f + pV_f - U_i - pV_i = H_f - H_i$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

donc:

$$Q = \Delta H$$

Dans le cas d'une transformation **isobare**, le **transfert thermique** (ou la quantité de chaleur) reçue par le système apparaît comme la **variation** de la fonction **enthalpie**.

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 4. ENTHALPIE D'UN GAZ PARFAIT

### 4.1. GAZ PARFAIT QUELCONQUE

Dans le cas d'un gaz parfait, l'enthalpie s'écrit:  $H = U + pV$

en divisant par le nombre de mole  $n$ , on obtient l'**enthalpie molaire**, telle que:

$$H_n = U_n + \frac{pV}{n} = U_n + RT$$

d'après la 1ère loi de Joule,  $U_n$  ne dépend que de  $T$ . Il est donc évident que  $H_n$  ne dépend que de  $T$  également. Il s'agit de la **deuxième loi de Joule**:

$$H_n = H_n(T)$$

La **capacité thermique molaire** à pression constante du gaz parfait est alors:

$$C_{pn} = \frac{dH_n}{dT}$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## REMARQUE

Dans un domaine de température où  $C_{pn}$  est constant et pour une transformation entre l'état initial  $i$  et l'état final  $f$ , alors:

$$\Delta H_n = C_{pn} (T_f - T_i)$$

ou encore:

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

car  $\Delta H_n = \frac{\Delta H}{n}$  et  $C_p = nC_{pn}$

La forme différentielle de  $H$  s'écrit (forme différentielle de la deuxième loi de Joule):

$$dH = C_p dT$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 4.2. RELATION DE MAYER

La relation de Mayer est une des relations fondamentales de la thermodynamique. Elle relie entre elles les capacités thermiques à pression constante  $C_p$  et à volume constant  $C_V$ .

En partant de l'expression de l'enthalpie molaire et en la dérivant par rapport à  $dT$  on obtient:

dérivée par rapport à  $dT$   $\curvearrowright$

$$H_n = U_n + RT$$
$$\frac{dH_n}{dT} = \frac{dU_n}{dT} + R$$

$$C_{pn} = C_{Vn} + R$$

$$C_{pn} - C_{Vn} = R$$

$$C_p - C_V = nR$$

car  $C_V = nC_{Vn}$  et  $C_p = nC_{pn}$



Julius Robert von Mayer (1814-1878)

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## REMARQUE

La capacité thermique à pression constante du gaz parfait est **supérieure** à sa capacité thermique à volume constant.

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 4.3. RAPPORT DES CAPACITÉS THERMIQUES

Le rapport des capacités thermiques, noté  $\gamma$ , est tel que:

$$\gamma = \frac{C_{pn}}{C_{Vn}} = \frac{C_p}{C_V}$$

### REMARQUE

Ce rapport est toujours **supérieur** à 1.

En combinant ce rapport et la relation de Mayer, il est possible d'exprimer les capacités thermiques à volume constant et pression constante en fonction de  $\gamma$ ,  $R$  et  $n$ , telles que:

$$\begin{cases} \gamma = \frac{C_p}{C_V} \\ C_p - C_V = nR \end{cases}$$

on obtient alors:

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$



# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

ou encore en fonction des capacités thermiques molaires:

$$C_{Vn} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{pn} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 4.4. GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

Dans le cas d'un **gaz parfait monoatomique**, on a vu précédemment que:  $C_{Vn} = \frac{3}{2}R$   
donc:  $C_{pn} = \frac{5}{2}R$  et  $\gamma = \frac{5}{3}$

## 4.4. GAZ PARFAIT DIATOMIQUE

Dans le cas d'un **gaz parfait diatomique**, on a vu précédemment que:  $C_{Vn} = \frac{5}{2}R$   
donc:  $C_{pn} = \frac{7}{2}R$  et  $\gamma = \frac{7}{5}$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 5. TRANSFORMATION ADIABATIQUE MÉCANIQUEMENT RÉVERSIBLE D'UN GAZ PARFAIT: LOI DE LAPLACE

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à un **système homogène fermé** quelconque soumis **aux seules forces de pression** au cours d'une transformation élémentaire s'écrit:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{ext} dV \quad (1)$$

L'accroissement de l'enthalpie du système s'écrit:  $dH = d(U + pV)$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2)$$

En combinant les relations (1) et (2), il vient:

$$dH = \delta Q - p_{ext} dV + p dV + V dp$$

$$dH = \delta Q + (p - p_{ext}) dV + V dp$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

On obtient alors le système suivant:

$$\begin{cases} dU = \delta Q - p_{ext} dV \\ dH = \delta Q + (p - p_{ext})dV + V dp \end{cases}$$

- 1<sup>ère</sup> hypothèse: la transformation est adiabatique  $\Rightarrow \delta Q = 0$

$$\text{d'ou: } \begin{cases} dU = -p_{ext} dV \\ dH = (p - p_{ext})dV + V dp \end{cases}$$

- 2<sup>ème</sup> hypothèse: la transformation est mécaniquement réversible, à chaque instant la pression du système équilibre la pression extérieure  $\Rightarrow p = p_{ext}$

$$\text{d'ou: } \begin{cases} dU = -p dV \\ dH = V dp \end{cases}$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

- 3<sup>ème</sup> hypothèse: le gaz est parfait, il obéit aux deux lois de Joule

$$\text{d'ou: } \begin{cases} dU = -p dV = C_V dT \\ dH = V dp = C_p dT \end{cases}$$

Le rapport des deux relations permet d'écrire:  $\gamma = \frac{dH}{dU} = \frac{V dp}{-p dV}$  avec  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

En supposant que  $\gamma$  est **constant** et **indépendant de la température**, nous obtenons:

$$\gamma p dV + V dp = 0$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

$$\int \frac{dp}{p} = -\gamma \int \frac{dV}{V}$$

$$\ln p = -\gamma \ln V + cste$$

$$e^{\ln p} = e^{-\gamma \ln V} e^{cste}$$

$$p = cste V^{-\gamma}$$

$$pV^{\gamma} = cste$$

Pour un **gaz parfait** (système fermé) subissant une **transformation adiabatique réversible** (ou quasi-statique), la pression et le volume vérifient la relation suivante, appelée **loi de Laplace**:

$$pV^{\gamma} = cste$$

$\gamma$  est le **coefficient adiabatique** du gaz parfait



Pierre-Simon Laplace (1749-1827)

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

L'utilisation de la loi des gaz parfaits  $pV = nRT$ , conduit à des variantes de la loi de Laplace pour les couples  $(T, V)$  et  $(T, p)$ :

⇒ pour le couple  $(T, V)$ :  $TV^{\gamma-1} = cste$

⇒ pour le couple  $(T, p)$ :  $T^{\gamma} p^{1-\gamma} = cste$

## REMARQUE

La relation de Laplace pour le couple  $(T, p)$  est intéressante à utiliser car elle fait seulement intervenir des grandeurs **intensives**. Elle est donc **indépendante de la quantité de gaz considérée**.

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 6. ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

### 6.1. DÉFINITION

Lors d'une transition de phase, la pression et la température ne changent pas, de sorte que les échanges d'énergie par transfert thermique (chaleur), avec le milieu extérieur, ne servent qu'à réaliser le passage d'une masse déterminée d'un corps pur d'une phase à une autre.

L'**enthalpie de changement d'état** (également appelé **chaleur latente de changement d'état**), à la température  $T$ , est la variation d'enthalpie permettant de faire passer, à **pression constante** et donc à **température constante**, une masse  $m$  de corps pur d'une phase 1 à une phase 2.

Comme l'enthalpie  $H$  est une grandeur **extensive** (proportionnelle à la masse  $m$ ), il est préférable d'introduire l'**enthalpie massique de changement d'état**  $h_{1\rightarrow 2}$ , telle que:

$$\Delta h_{1\rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1\rightarrow 2}}{m} \quad \text{unité le Joule par kilogramme, noté J.kg}^{-1}$$



# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## REMARQUE

Lorsque l'on parle de **chaleur latente de changement d'état**, au lieu d'enthalpie massique de changement d'état, on la note  $\ell_{1 \rightarrow 2}$ . Elle est latente car « cachée » dans le corps pur avant d'être libérée lors de la transition de phase pour le réarrangement microscopique.

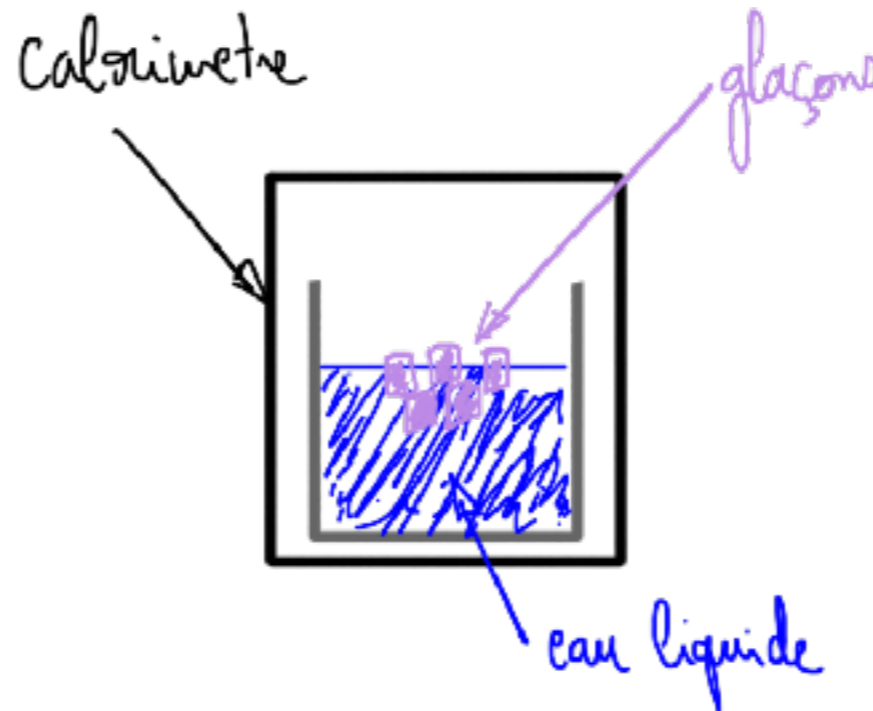
$\Delta h_{1 \rightarrow 2}$  est une **grandeur algébrique**. Son signe dépend de la nature de la transition de phase. **Si la phase 1 est plus condensée que la phase 2** alors  $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$  est positif, sinon l'enthalpie massique de changement d'état est négative.

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

## 6.2. EXEMPLE D'APPLICATION: MESURE DE L'ENTHALPIE MASSIQUE DE FUSION DE LA GLACE

Une masse  $m_g$  de glaçons, de température  $T_g$ , est plongée dans une masse  $m_e$  d'eau liquide, à la température  $T_i$ , dans un calorimètre\*.

Le bilan énergétique du système (eau-glaçons-calorimètre), s'écrit, en identifiant par  $e$ ,  $g$  et  $c$ , les fonctions d'état relatives à l'eau liquide, aux glaçons et au calorimètre (**système adiabatique**):



\*Un calorimètre est une enceinte dans laquelle deux corps, l'un qui constitue le corps à étudier et l'autre, aux propriétés connues, appelé corps calorimétrique, échangent de l'énergie par transfert thermique. L'enceinte est généralement adiabatique.

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

- 1er principe:

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta(U_e + U_g + U_c) = W + Q \\ &= -p\Delta V + Q\end{aligned}$$

- Enthalpie:

$$\Delta H = \Delta(H_e + H_g + H_c) = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{car } p = \text{cste}$$

transformation de la glace en eau

- On a alors:

$$\Delta H = -p\Delta V + Q + p\Delta V$$

$$\Delta H = Q = 0 \quad \text{car système adiabatique}$$

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

L'échange thermique sert d'abord à amener les glaçons à la température de changement d'état  $T_0 = 273,15\text{ K}$ , sous la pression atmosphérique. Ensuite l'échange thermique permet d'effectuer le changement d'état (fusion) de ces derniers. Enfin, il permet d'amener l'eau liquide et le calorimètre à la température finale  $T_f$  d'équilibre.

En terme d'enthalpie, on a:

• glace:

$$\Delta H_g = m_g C_{p,g} (T_0 - T_g) + m_g \Delta h_{s \rightarrow l}$$

capacité thermique  
massique de la glace

• eau:

$$\Delta H_e = m_e C_{p,e} (T_f - T_i)$$

capacité thermique  
massique de l'eau

masse totale d'eau liquide provenant:

-de l'eau liquide initialement présente dans le calorimètre

-de la transformation de la glace en eau liquide (fusion)

• calorimètre:

$$\Delta H_c = C_c (T_f - T_i)$$

capacité thermique du  
calorimètre

# LA FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE

On en déduit alors l'expression de l'enthalpie massique de changement d'état, telle que:

$$m_g C_{p,g} (T_0 - T_g) + m_g \Delta h_{s \rightarrow l} + m_e C_{p,e} (T_f - T_i) + C_c (T_f - T_i) = 0$$

$$\Delta h_{s \rightarrow l} = - \frac{m_e C_{p,e} (T_f - T_i) + C_c (T_f - T_i) + m_g C_{p,g} (T_0 - T_g)}{m_g}$$

Application numérique:

$$m_e = 1 \text{ kg}$$

$$m_g = 100 \text{ g}$$

$$C_{p,e} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$C_{p,g} = 1,96 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$C_c = 835 \text{ J.kg}^{-1}$$

$$T_i = 298 \text{ K}$$

$$T_f = 290,6 \text{ K}$$

$$T_0 = 273,15 \text{ K}$$

$$T_g = 253 \text{ K}$$

$$\text{donc: } \Delta h_{s \rightarrow l} = 332 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$\text{valeur théorique: } \Delta h_{s \rightarrow l} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

# BILAN

- 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique:

$$\Delta U = W + Q$$

(pour un système fermé)

- ▶ Pour une transformation **isochore** :

$$\Delta U = Q$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q = C_V \Delta T$$

- On appelle **enthalpie** d'un système thermodynamique la fonction d'état, notée  $H$ , telle que:

$$H = U + pV$$

- Relation de Mayer:

$$C_p - C_V = nR$$

- Loi de Laplace:

$$pV^\gamma = cste$$

CHAPITRE 4:  
**DEUXIÈME PRINCIPE. BILANS D'ENTROPIE**

Cyril Pailler-Mattei  
(Laboratoire de Biophysique ISPB-Lyon1)  
**[cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr](mailto:cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr)**

# PLAN

**2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

**INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE**

**BILAN**



# OBJECTIFS

Le **deuxième principe de la thermodynamique** fixe une condition pour le **sens d'évolution d'un système thermodynamique** et établit une différence entre les deux types d'échange d'énergie, le travail et le transfert thermique.

La formulation du 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique fait apparaître une nouvelle fonction d'état du système, **l'entropie**, dont la valeur, mesurable à l'échelle macroscopique, traduit le caractère désordonné de la matière à l'échelle microscopique.

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 1. TRANSFORMATIONS IRRÉVERSIBLES

On a vu précédemment qu'une **transformation réversible** est une transformation telle qu'il est constamment possible d'inverser le sens de la transformation en repassant par les mêmes états que ceux de la transformations directe.

Une telle transformation est donc **indépendante du temps** et ne peut être envisagée que comme une **succession d'états d'équilibre infiniment voisins**.

D'une manière générale, une **transformation irréversible** est induite par une modification brusque du milieu extérieur. Le système évolue alors plus ou moins rapidement vers l'état final en passant par des états intermédiaires, mal définis, qui **ne sont pas des états d'équilibre thermodynamique**. Seul l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre thermodynamique bien définis.

L'ensemble des transformations observées dans la nature est irréversible

### REMARQUE

La principal cause d'irréversibilité est due à l'ensemble des **forces de frottement** (visqueuse ou solide) dont le travail se transforme systématiquement en énergie interne ou **chaleur**.

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 2. INSUFFISANCE DU 1<sup>ER</sup> PRINCIPE ET NÉCESSITÉ DU 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE

Le **premier principe** de la thermodynamique est un principe de conservation, qui indique que l'énergie totale d'un système isolé est constante. Dans ce contexte le travail et la chaleur sont apparus comme des échanges d'énergie qui peuvent se transformer l'un en l'autre. En revanche, le premier principe ne nous est d'aucun secours pour évaluer si une transformation est réalisable ou non.

Le **deuxième principe** permet de mettre en avant un nouveau concept, **la flèche du temps**, qui indique qu'une évolution (spontanée) a lieu naturellement dans un sens bien précis, et que le temps ne peut pas être inversé.

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 3. 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

### 3.1. ENONCÉ DU 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Pour tout système S **fermé**, il existe une fonction des variables d'état, **extensive** (et additive), non conservative, appelée **entropie**, notée **S**, telle que sa variation, entre deux dates successives  $t_1$  et  $t_2$  (avec  $t_2 > t_1$ ), s'écrit:

$$\Delta S = S_{reçue} + S_{créée} \quad \text{avec} \quad S_{reçue} = \int \frac{\delta Q}{T_S} \quad \text{et} \quad S_{créée} \geq 0$$

unité le Joule par kelvin, noté J.K<sup>-1</sup>

$S_{reçue}$  est l'entropie reçue par échange avec le milieu extérieur à travers la surface de S

$S_{créée}$  est l'entropie créée ou produite par le système S.

$T_S$  est la température en chaque point de la surface de S. C'est la température à l'endroit où s'effectue le transfert thermique.

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## REMARQUES

- Le signe de  $S_{crée}$  est le même que celui de l'intervalle de temps  $t_2 - t_1$ . C'est donc lui qui, en déterminant physiquement la flèche du temps permet de qualifier d'irréversibles les phénomènes réels.
- Si  $S_{crée} > 0$  alors l'évolution est possible, sinon elle est impossible.
- Forme différentielle du deuxième principe:

Pour une transformation infinitésimale d'un système thermodynamique fermé, le deuxième principe s'écrit:

$$dS = \frac{\delta Q}{T_s} + \delta S_{crée}$$

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 3.2. ENTROPIE CRÉÉE DANS LE CAS DE TRANSFORMATIONS IRRÉVERSIBLE ET RÉVERSIBLE

On vient de voir que l'entropie créée  $S_{créée}$  est telle que:  $S_{créée} \geq 0$

- pour une transformation **irréversible** alors:  $S_{créée} > 0$
- pour une transformation **réversible** alors:  $S_{créée} = 0$

### REMARQUE

$\Delta S$  ne dépendant que de l'état initial et l'état final du système, il sera donc toujours possible d'imaginer un chemin thermodynamique réversible afin de pouvoir calculer  $\Delta S$  sans avoir à connaître la valeur de  $S_{créée}$  (car pas d'expression analytique).

Pour une transformation **réversible**, le système est à tout moment **en équilibre interne**, donc sa **température**,  $T$ , est parfaitement **déterminée**. Elle est **égale** (ou très voisine) à la température  $T_s$ , ce qui permet de calculer l'expression de  $\Delta S$ , telle que:

$$\Delta S = S_{reçue} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 3.3. CAS D'UN SYSTÈME ISOLÉ

Dans le cas d'un **système isolé**, le système n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur,  $Q$  est **nul** donc le terme d'échange  $S_{reçue}$  est **égale à 0**.

On a alors:  $\Delta S = S_{créée} \geq 0$

L'entropie  $S$  d'un système isolé ne peut donc que croître au cours d'une transformation.

Lors d'une **évolution spontanée** d'un **système isolé**, l'évolution du système est nécessairement **irréversibles**, donc **l'entropie du système croît**. L'évolution s'arrête lorsque le système isolé atteint un état dans lequel son **entropie est maximale** (état qu'il ne peut plus quitter car son entropie diminuerait).

L'état d'équilibre d'un système isolé est celui dans lequel **son entropie est maximale**.

### REMARQUE

Si l'entropie d'un système isolé ne peut que croître, celle d'un système **non isolé**, mais libre d'interagir avec un autre système peut **décroître**.

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 3.3. CAS D'UNE TRANSFORMATION ADIABATIQUE

Dans le cas d'une **transformation adiabatique**, le transfert thermique reçu est nul, l'entropie reçue (ou échangée) est donc nulle:  $S_{reçue} = 0$ .

On a alors:  $\Delta S = S_{créée} \geq 0$

donc:  $\Delta S > 0$  si la transformation est **irréversible**

donc:  $\Delta S = 0$  si la transformation est **réversible**

L'entropie d'un système **augmente** donc au cours d'une transformation **adiabatique et irréversible**. En revanche, elle **ne varie pas** au cours d'une transformation **adiabatique et réversible**. Une transformation adiabatique et réversible est appelée transformation **isentropique**.



# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 4. VARIATION D'ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

Pour calculer la variation d'entropie **d'un gaz parfait** au cour d'une **transformation réelle** (donc irréversible), entre un état d'équilibre initial  $(T_i, V_i)$  et un état d'équilibre final  $(T_f, V_f)$ , il suffit d'imaginer une évolution **réversible** entre ces deux états, puisque l'**entropie est une fonction d'état**.

Dans le cas d'une évolution **réversible**, on a:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Grâce au 1<sup>er</sup> principe on peut écrire:  $dS = \frac{dU}{T} - \frac{\delta W}{T}$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{p dV}{T}$$

car  $dU = C_V dT$   
pour un gaz parfait

et  $p = p_{ext}$

car transformation réversible

$$dS = nC_{Vn} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \text{avec } C_V = nC_{Vn} \quad \text{et} \quad \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Après intégration de l'expression de  $dS$  entre l'état final et l'état initial, il vient:

$$\Delta S = nC_{Vn} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{pour le couple } (T, V)$$

## REMARQUE

L'expression de  $\Delta S$  peut également être exprimée en fonction des couples  $(T, p)$  et  $(p, V)$ .

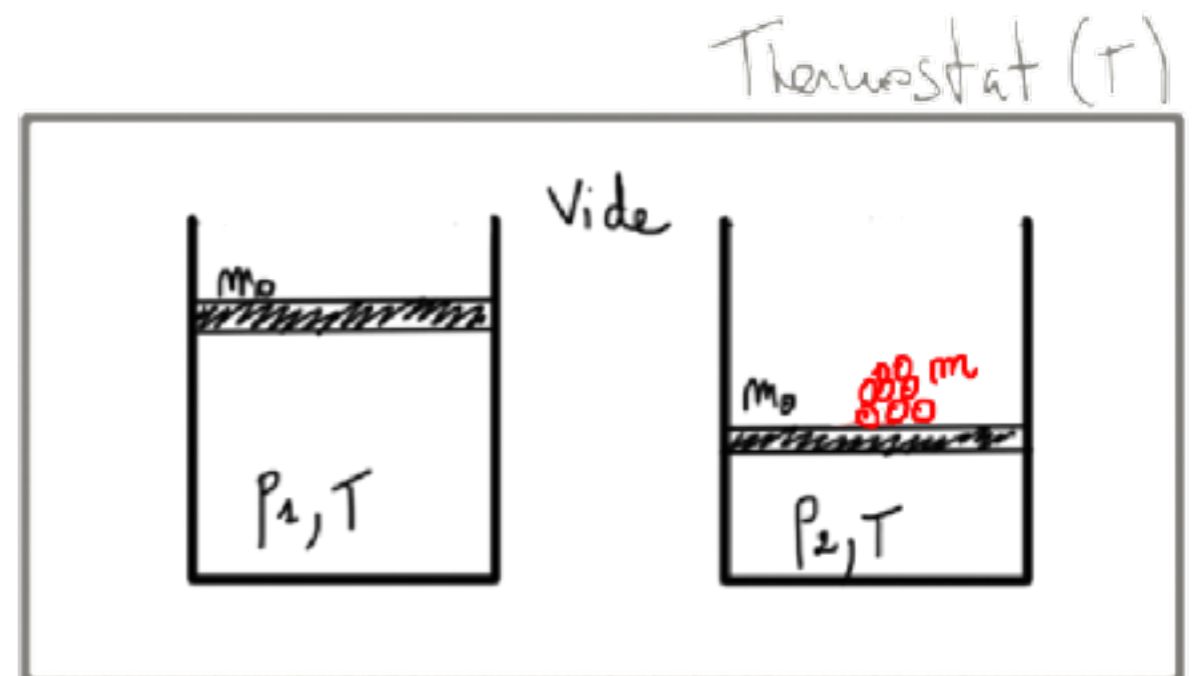
# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## 5. EXEMPLE DE BILAN D'ENTROPIE

### 5.1. CAS DE LA COMPRESSION ISOTHERME D'UN GAZ PARFAIT

Soit  $n$  moles d'un gaz parfait enfermées dans un cylindre sous la pression  $p_1$  à la température  $T$ . Pour simplifier le problème, on suppose que la pression  $p_1$  est exactement équilibrée par un piston de masse  $m_0$  (donc de poids  $m_0 g$ ) et que l'espace au-dessus du piston est vide. Les parois du cylindre sont supposées diathermes (permettent la transmission de chaleur). Le cylindre est immergé dans un thermostat qui maintient une température  $T$ .

Une masse  $m$  est appliquée sur le piston suffisamment lentement pour considérer que la compression du gaz est réversible (ajout de plusieurs petites masses jusqu'à l'obtention de la masse  $m$ ). On note  $s$  la section du piston.



# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

D'après l'expression de la variation d'entropie dans le cas d'un gaz parfait on a:

$$\Delta S = nC_{Vn} \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

La température  $T$  étant constante, il vient:  $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

$$\Delta S = nR \ln \frac{\frac{nRT_f}{p_f}}{\frac{nRT_i}{p_i}} \quad \text{car} \quad V = \frac{nRT}{p}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_i}{p_f}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{m_0 g s}{(m + m_0) g s}$$

# 2<sup>ÈME</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

$$\Delta S = -nR \ln \left( 1 + \frac{m}{m_0} \right)$$

Pour une telle compression la variation d'entropie est donc négative.

# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

La formule de Boltzmann, introduite en 1877, établit un lien entre l'entropie, fonction d'état d'un système macroscopique, et la structure microscopique du système. Cette formule donne une interprétation physique de l'entropie: c'est une mesure du **désordre moléculaire** ou plus précisément **du nombre de microétats accessibles au système**.

Dans le cas de ce cours, nous nous intéresserons uniquement au cas des **systèmes isolés**, donc  $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$  et  $S_{\text{reçue}} = 0$ .



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## 1. ETAT MACROSCOPIQUE ET ETAT MICROSCOPIQUE

### 1.1. ETAT MACROSCOPIQUE

L'**état macroscopique**, ou **macroétat**, d'un système est défini par la connaissance des grandeurs d'état accessibles à notre échelle, telles que la pression, la température ou le volume. Cela suppose que le système soit en **équilibre thermodynamique** afin que les grandeurs telles que la pression et la température aient un sens.

### 1.2. ETAT MICROSCOPIQUE

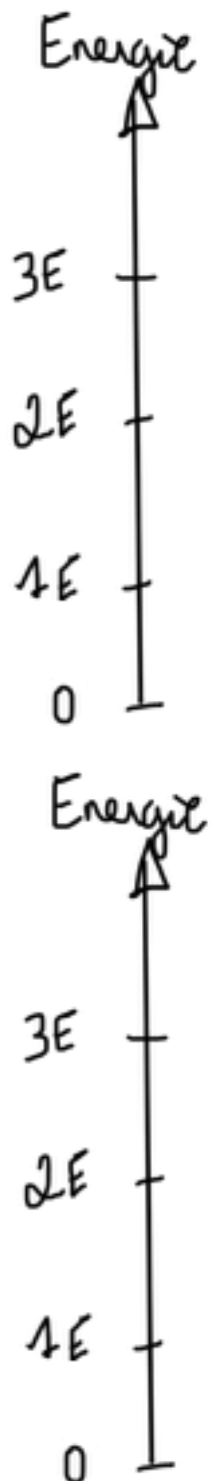
L'**état microscopique**, ou **microétat**, d'un système est défini par la connaissance de la position, de la vitesse, de l'énergie, ..., à un instant donné, de toutes les particules constitutives du système.

Système de 3 particules A, B et C, d'énergie totale  $E_T = 3E$ , chaque particule pouvant occuper 4 niveaux d'énergie.

L'état macroscopique du système est caractérisé par son énergie totale  $E_T$ .

Reprenons l'exemple du système de particules d'énergie total  $E_T$ .

L'état microscopique caractérisé par les énergies des 3 particules A, B et C compatibles avec  $E_T = 3E \Rightarrow$  par exemple les 3 particules dans l'état  $E$



# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## 1.3. ETAT MICROSCOPIQUE CORRESPONDANT À UN ÉTAT MACROSCOPIQUE

Le plus souvent, un grand nombre d'états microscopiques correspondent à un même état macroscopique. On désigne le nombre d'**état microscopiques**, **accessibles** par le système et **compatibles** avec les contraintes (c'est-à-dire des conditions auxquelles doivent satisfaire ses variables macroscopique: exemple si le système est isolé son énergie est constante) par la lettre  $\Omega$

Ce nombre diffère selon que les particules sont **discernables**, c'est-à-dire numérotables, ou **non discernables**.



# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## 2. ENTROPIE STATISTIQUE

### 2.1. DÉFINITION

Pour un système dans un état macroscopique déterminé, pour lequel il existe plusieurs états microscopiques  $s$ , de probabilité  $P_s$ , l'**entropie statistique**, définie selon Boltzmann, a pour expression:

$$S = -k_B \sum_s P_s \ln P_s$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann

# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## 2.2. ENTROPIE STATISTIQUE D'UN SYSTÈME ISOLÉ

### *2.2.1. ETAT MACROSCOPIQUE LE PLUS PROBABLE*

A chaque état macroscopique, on peut associer une valeur de l'entropie calculée selon la définition précédente. Concernant l'état macroscopique observé, d'un système à l'équilibre thermodynamique, Boltzmann fit l'hypothèse suivante:

Pour un système **isolé**, en **équilibre thermodynamique**, l'état macroscopique **observé** est l'état macroscopique le plus probable, c'est-à-dire celui pour lequel **l'entropie statistique est maximale**.

# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## 2.2.2. SYSTÈME ISOLÉ AVEC DEUX MICROÉTATS ACCESSIBLES

Soit un système S, isolé et à l'équilibre thermodynamique. Le système est composé de deux microétats. On appelle respectivement  $P_1$  et  $P_2$  la probabilité d'occupation du microétat 1 et du microétat 2. On a alors:  $P_1 + P_2 = 1$ .

L'entropie du système S est telle que:  $S = -k_B (P_1 \ln P_1 + P_2 \ln P_2)$

$$S = -k_B (P_1 \ln P_1 + (1 - P_1) \ln (1 - P_1))$$

On a vu précédemment que l'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre.

On a donc:  $\frac{dS}{dP_1} = -k_B (\ln P_1 + 1 - \ln(1 - P_1) - 1) = 0$

$$\frac{dS}{dP_1} = -k_B (\ln P_1 - \ln(1 - P_1)) = -k_B (\ln P_1 - \ln P_2) = 0$$

$$P_1 = P_2 = \frac{1}{2} \quad \text{car } P_1 + P_2 = 1$$

L'entropie est maximale pour:  $P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$

# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## 2.2.3. GÉNÉRALISATION D'UN SYSTÈME ISOLÉ À L'ÉQUILIBRE: HYPOTHÈSE MICROCANONIQUE

Pour un **système isolé à l'équilibre**, tous les microétats sont **équiprobables**: c'est l'hypothèse **microcanonique**.

Autrement dit, l'**hypothèse microcanonique** consiste à admettre que, pour des systèmes isolés, les probabilités  $P_s$  de tous les états microscopiques sont égales, d'où, si  $\Omega$  est le nombre total d'états microscopiques, alors:

$$P_s = \frac{1}{\Omega}$$

# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## 2.2.4. EXPRESSION DE L'ENTROPIE D'UN SYSTÈME ISOLÉ

Considérons un macroétat donné. On appelle  $\Omega$  le nombre de microétat accessibles pour ce macroétat.

Toutes les probabilités d'occupation des microétats étant identiques, on a:

$$P_1 = P_2 = \dots = P_\Omega = P$$

noté  $P$  pour simplifier l'écriture

La somme des probabilités étant égale à 1, on a:  $P_1 + P_2 + \dots + P_\Omega = 1 = \Omega P$

$$\text{donc: } P = \frac{1}{\Omega}$$

L'entropie statistique s'écrit donc:  $\mathbf{S} = -k_B \sum_{s=1}^{\Omega} P_s \ln P_s = -k_B \Omega P \ln P$

# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

$$\begin{aligned} &= -k_B \Omega \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \\ &= k_B \ln \Omega \end{aligned}$$

L'entropie statistique est donc reliée au nombre d'états accessibles  $\Omega$  par la relation suivante (formule de Boltzmann):

$$S = k_B \ln \Omega$$

## REMARQUE

Si  $\Omega$  augmente, l'entropie augmente. L'entropie mesure donc le **désordre** moléculaire, ou plus précisément **le nombre de microétats accessibles au système**.

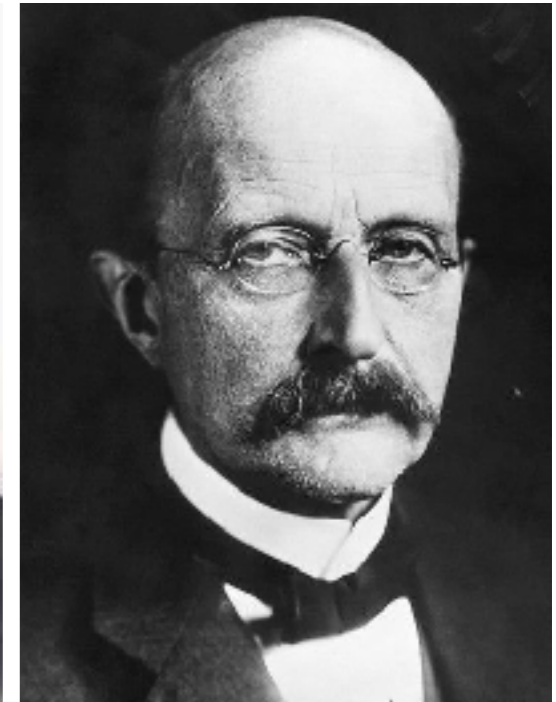
# INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

## **3. POSTULAT DE NERNST-PLANCK: TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**

Le deuxième principe de la thermodynamique porte uniquement sur la variation d'entropie d'un système. Il définit donc l'entropie à une constante additive près. Le postulat de Nernst-Planck, également appelé **troisième principe de la thermodynamique**, permet de fixer cette constante et donc de déterminer la valeur absolue de l'entropie (du système étudié). Il s'énonce ainsi:



Walther Nernst (1864-1941)



Max Planck (1858-1947)

L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers zéro lorsque la température tend vers 0K.

A température nulle, il n'y a aucun mouvement d'agitation thermique. Les molécules sont dans des positions fixes, parfaitement connues si l'on connaît la structure du cristal, supposé sans défaut. Il n'y a donc qu'un seul microétat possible.

# BILAN

- 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique:  $\Delta S = S_{reçue} + S_{créée}$  (pour un système fermé)

$$\text{avec } S_{reçue} = \int \frac{\delta Q}{T_S} \text{ et } S_{créée} \geq 0$$

- Transformation réversible et irréversible

▶ pour une transformation **irréversible** alors:  $S_{créée} > 0$

▶ pour une transformation **réversible** alors:  $S_{créée} = 0$

- Pour une transformation **réversible**, le système est à tout moment **en équilibre interne**, donc sa **température**,  $T$ , est parfaitement **déterminée**. Elle est **égale** à la température  $T_S$ , ce qui permet de calculer l'expression de  $\Delta S$ , telle que:

$$\Delta S = S_{reçue} = \int \frac{\delta Q}{T}$$

- L'entropie statistique pour un système isolé:

$$S = k_B \ln \Omega$$



# CHAPITRE 5: PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES DES SOLUTIONS

Cyril Pailler-Mattei  
(Laboratoire de Biophysique ISPB-Lyon1)  
**[cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr](mailto:cyril.pailler-mattei@ec-lyon.fr)**

# PLAN

**INTRODUCTION**

**SOLUTION IDÉALE**

**NOTION DE POTENTIEL CHIMIQUE**

**PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES**

**BILAN**

# INTRODUCTION

Le mot colligatif vient du mot latin *colligatus* qui signifie « dépendant de l'ensemble ». Les propriétés colligatives sont reliées ensemble par le fait qu'elles dépendent toutes du nombre de particules, et non de la nature des espèces chimiques qui les composent.

## 1. DÉFINITION

Les propriétés colligatives sont, par définition, les grandeurs thermodynamique de solution qui ne **dépendent que du nombre** et **non de la nature des particules de solutés dans la solution**.

Les propriétés colligatives servent à déterminer les masses moléculaires des solutés (dans le cas des solutions non électrolytes). Dans le cas de solutions électrolytiques, elles permettent d'estimer le degré d'ionisation du soluté.

# INTRODUCTION

## 2. PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

Parmi les propriétés colligatives on trouve:

- l'abaissement relatif de la pression de vapeur (ou tension de vapeur) du solvant,
- l'élévation du point d'ébullition,
- l'abaissement du point de solidification ou du point de congélation selon les matériaux,
- la pression osmotique.

### REMARQUES

- Les solutions étudiées par la suite seront considérées comme **très diluées**. Ceci implique que le nombre de molécules de solutés sera très inférieur au nombre de molécules de solvant présent dans la solution.
- Les propriétés colligatives que nous étudierons correspondant au cas des solutions diluées, seront traitées, en première approximation, comme des solutions idéales qui suivent la loi de Raoult.
- Par la suite, les molécules de soluté seront considérées comme **très peu volatils**.

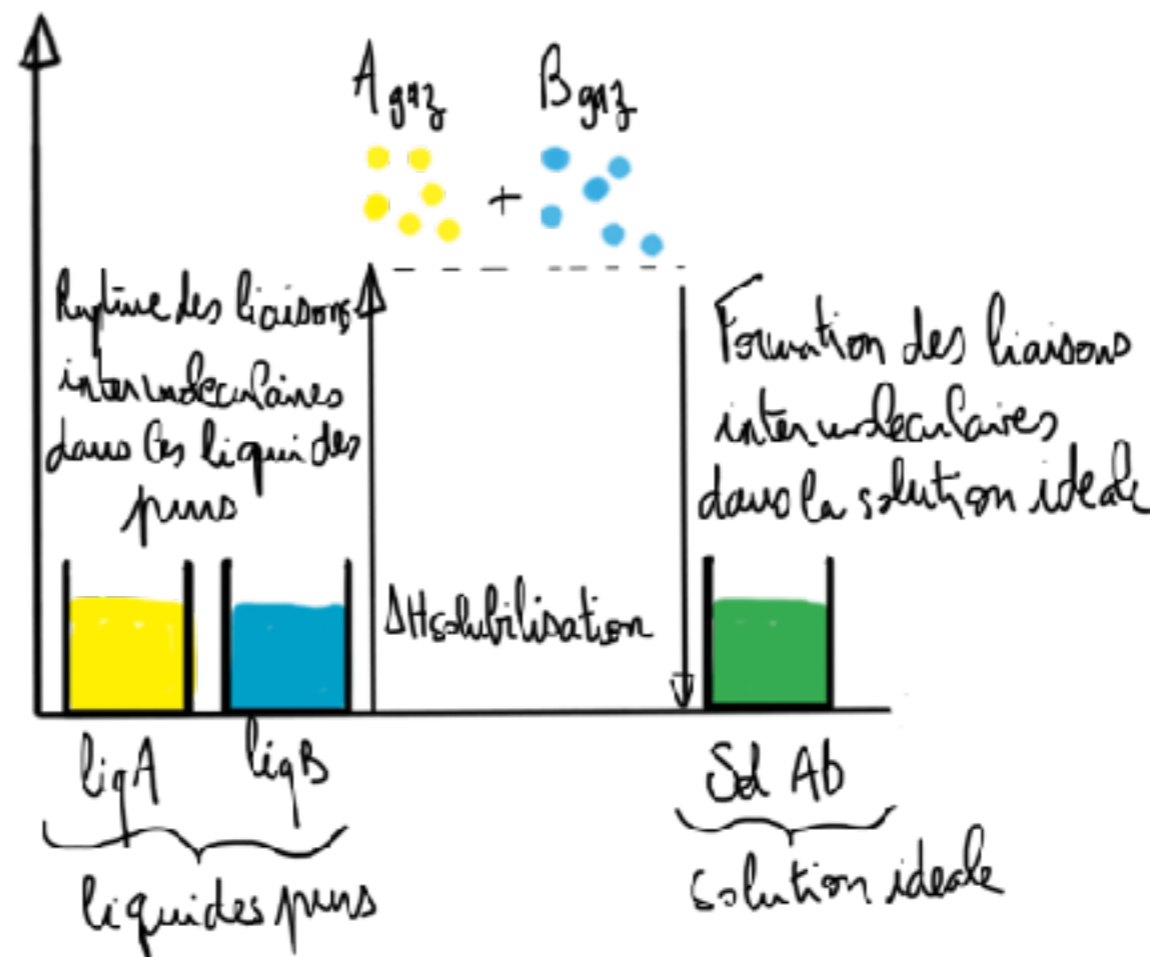
# SOLUTION IDÉALE

## 1. DÉFINITION

Soit deux liquides purs A et B en solution.

La solution composée des liquides purs A et B sera **idéale**, si **la variation d'enthalpie de solubilisation** nécessaire pour obtenir le mélange AB est **égale à 0**.

Ceci sera le cas, si pour les deux liquides A et B, les liaisons intermoléculaires liquideA-liquideA et liquideB-liquideB sont **de même intensité** que les liaisons liquideA-liquideB.



# NOTION DE POTENTIEL CHIMIQUE

## 1. EXPRESSION ET « TENTATIVE D'INTERPRÉTATION »

### 1.1. DÉFINITION

En thermodynamique, le **potentiel chimique** d'une espèce chimique «  $i$  » traduit la **variation des potentiels thermodynamiques** (ou variation d'énergie d'un système thermodynamique) du mélange en fonction de la **variation de la quantité** de l'espèce «  $i$  ».

#### REMARQUE

Le potentiel chimique est une grandeur fondamentale en thermochimie, car il permet de définir les conditions d'équilibre d'une réaction chimique et d'équilibre des phases.

# NOTION DE POTENTIEL CHIMIQUE

## 1.2. EXPRESSION

L'expression du potentiel chimique en tant que **dérivée partielle** d'un **potentiel thermodynamique** (énergie interne, enthalpie...) peut donc être défini de diverses façons, toutes équivalentes.

Toutefois l'expression du potentiel chimique la plus utilisée est celle qui le lie à l'enthalpie libre  $G$ . Cette expression est en principe préférée aux autres expressions car les réactions chimiques sont généralement étudiées à pression et température constantes. On a alors:

potentiel chimique du  
constituant «  $i$  » dans  
le système global

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

« dérivée partielle » de l'enthalpie  
libre de tout le système par  
rapport à la quantité de matière  
du constituant «  $i$  »

quantité de matière du  
constituant «  $i$  »

Expression de l'enthalpie libre:

$$G = H - TS$$

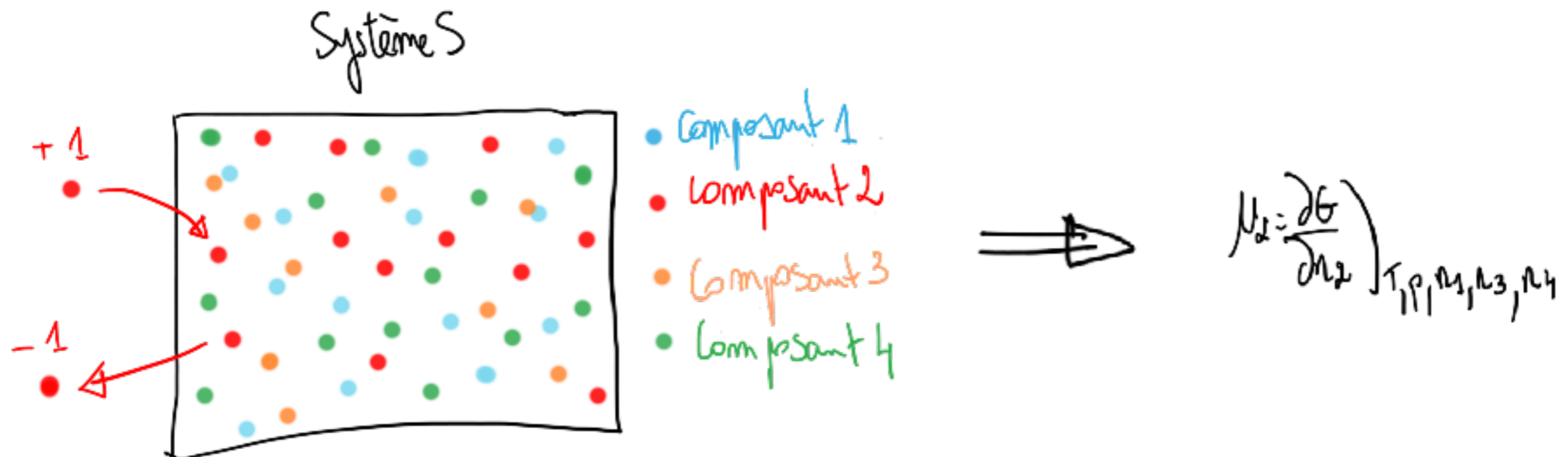
# NOTION DE POTENTIEL CHIMIQUE

Donc  $\mu_i$  est la variation de l'enthalpie libre du système global quand on fait varier la quantité de matière du constituant «  $i$  » en gardant la pression, la température et les autres constituants constants.

## 1.3. TENTATIVE D'INTERPRÉTATION

Soit un système S, constitué de 4 composants 1, 2, 3 et 4. Supposons que l'on ajoute +1 mole de composant 2 au système S.

Le potentiel chimique du composant 2,  $\mu_2$ , mesure alors l'effet de l'ajout de +1 mole du composant 2 sur la variation d'énergie libre de S. En d'autre terme, le potentiel chimique du constituant 2, mesure le « coût » énergétique du à l'ajout de +1 mole de composant 2 dans le système S (même chose si on enlève -1 mole du composant 2).





# NOTION DE POTENTIEL CHIMIQUE

## REMARQUE

Si dans un système contenant différents constituants, le potentiel chimique du constituant «  $i$  » est **élevé**, il sera alors « **difficile** » d'introduire d'autres éléments de «  $i$  » dans le système. En revanche, si le potentiel chimique du constituant «  $i$  » est **faible**, il sera alors « **facile** » d'introduire d'autres élément de «  $i$  » dans le système.

# NOTION DE POTENTIEL CHIMIQUE

## 2. EXPRESSION DU POTENTIEL CHIMIQUE POUR UNE SOLUTION IDÉALE

Dans le cas d'une solution idéale composée de  $n$  composants, l'expression du potentiel chimique du composant «  $i$  » est donnée par:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln z_i$$

avec

$$z_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{C_i}{C_{tot}}$$

fraction molaire du constituant «  $i$  »

$\mu_i^0$  potentiel chimique du composant «  $i$  » pur, aux mêmes pression, température et phase que la solution idéale  $\Rightarrow$  potentiel chimique standard (est généralement défini pour une concentration de l'espèce «  $i$  » égale à 1 mol/L).

$\mu_i$  potentiel chimique du composant «  $i$  » dans la solution idéale

# NOTION DE POTENTIEL CHIMIQUE

## REMARQUE

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, le potentiel chimique du composant «  $i$  » est défini, tel que:

$$\mu_i = \mu_i^{0*} + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

avec  $p_i$  pression partielle du constituant «  $i$  »

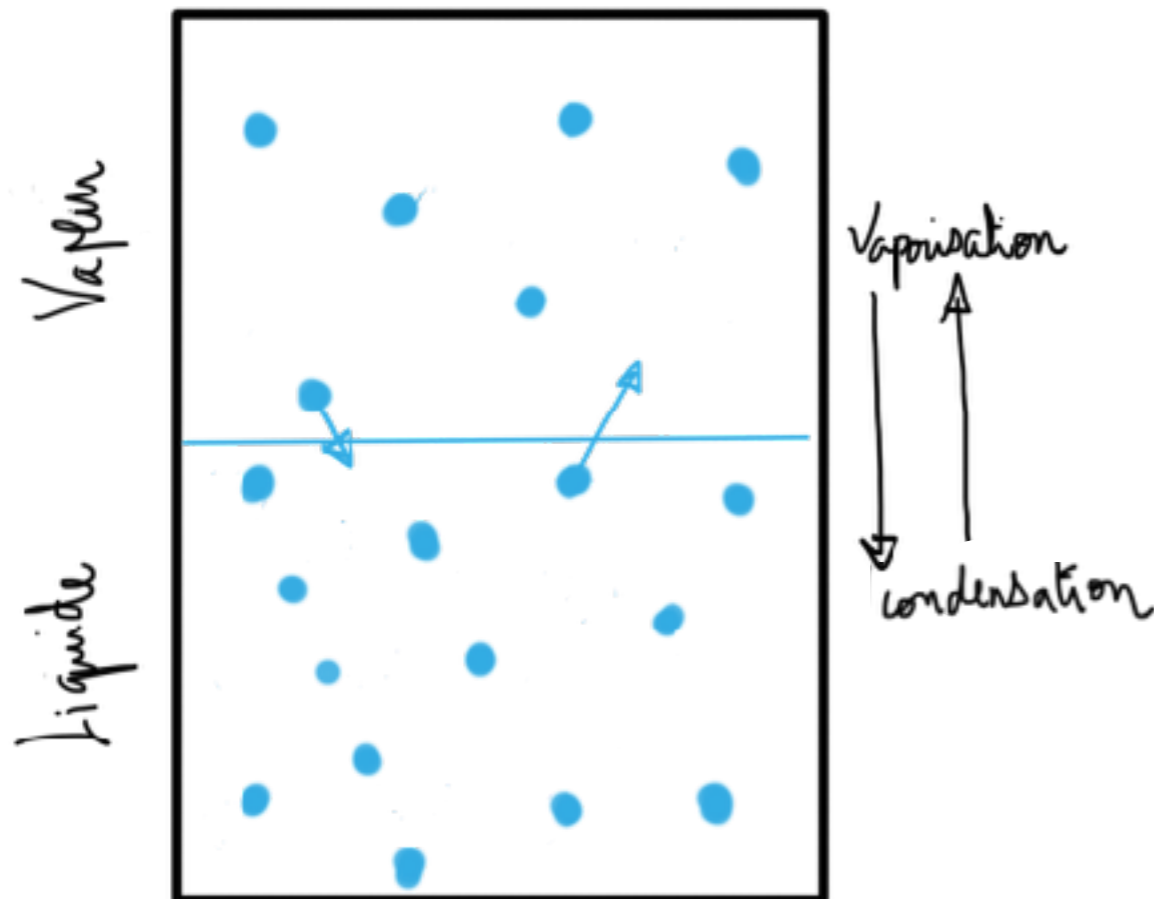
$\mu_i^{0*}$  potentiel chimique du composant «  $i$  » pur, à la pression  $p_0 \Rightarrow$  potentiel chimique standard (est généralement défini pour pression  $p_0 = 10^5$  Pa).

$\mu_i$  potentiel chimique du composant «  $i$  » dans le mélange de gaz parfaits

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

## 1. ABAISSEMENT DE LA PRESSION DE VAPEUR DU SOLVANT

Soit A un **liquide pur** enfermé dans une enceinte. A **une température donnée**, le liquide A est en **équilibre** avec sa phase vapeur, ce qui se traduit au niveau moléculaire par le fait que la **vitesse de condensation** des molécules de A (vapeur vers liquide) est **égale** à la **vitesse d'évaporation** des molécules A (liquide vers vapeur)  $\Rightarrow$  **équilibre dynamique**.



A l'équilibre, le potentiel chimique de A dans la phase vapeur est égal à celui de A dans la phase liquide:

$$\mu_A^{\text{liquide}} = \mu_A^{\text{vapeur}}$$

### REMARQUE

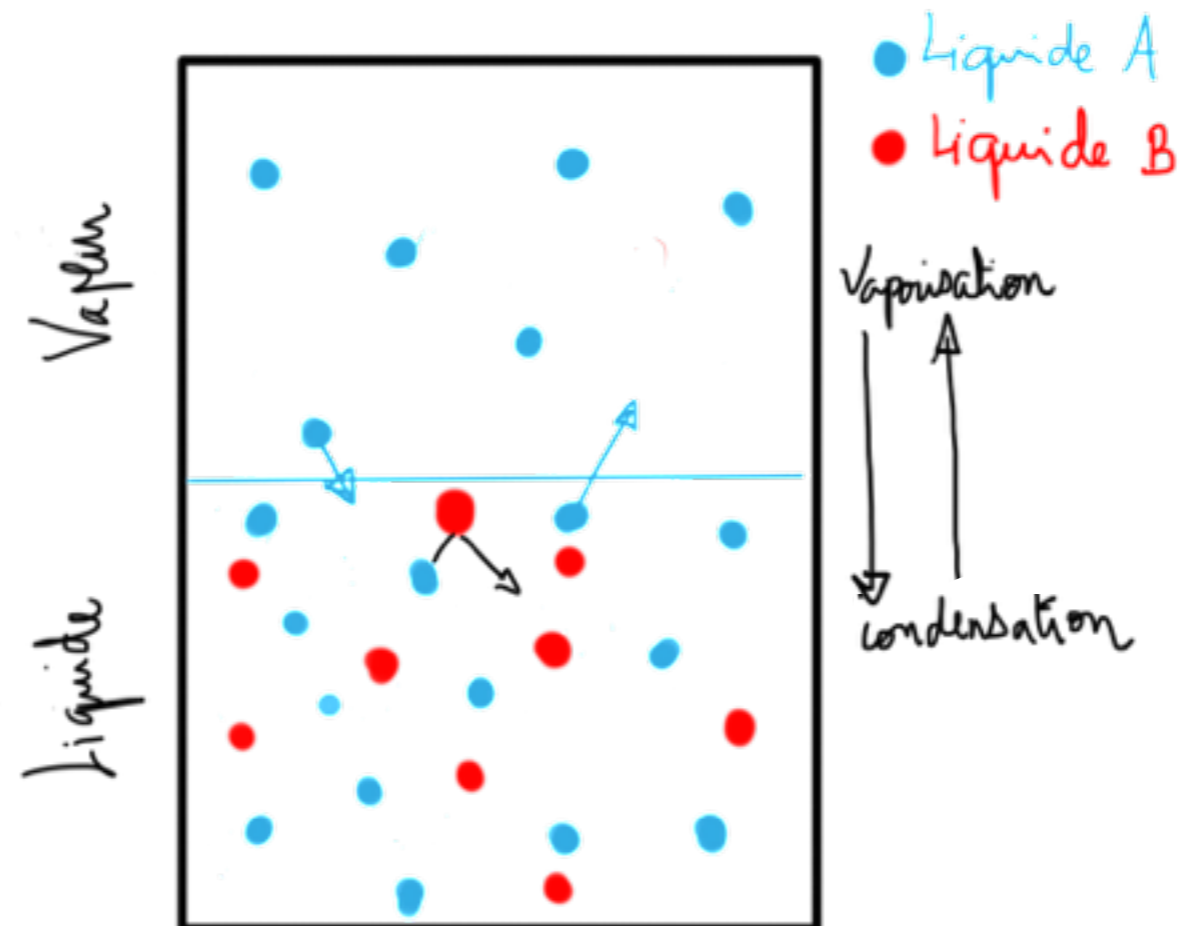
A l'équilibre la pression de A sous forme vapeur est égale à la pression de vapeur saturante de A.

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

On dissout à présent dans A un liquide B. Le liquide A est alors considéré comme étant le **solvant** et le liquide B comme étant le **soluté**. La solution AB est considérée comme **idéale**.

La dissolution de B dans A a pour effet de **diminuer la vitesse d'évaporation** des molécules de A, car la présence d'un second constituant réduit la fréquence à laquelle les molécules de A quittent la surface du liquide (certaines circulations sont bloquées).

Le nombre de molécules de A dans la phase vapeur va donc diminuer, ce qui aura pour effet d'**abaisser la pression partielle de A**,  $p_A$  (pression de A en phase vapeur).



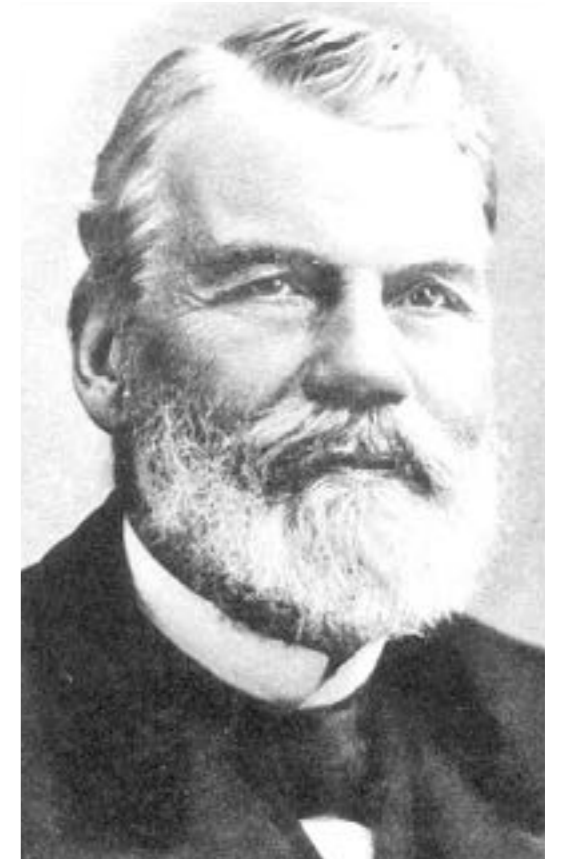
# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

On peut alors écrire (sans le démontrer) que la pression de vapeur du constituant A (ou pression partielle de A),  $p_A$ , est proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange,  $z_A$ , telle que:

$$p_A = p_A^{sat} z_A$$

avec  $p_A^{sat}$  la pression de vapeur saturante de A

Cette loi est appelée **loi de Raoult**.



Francois-Marie Raoult 1830-1901

## REMARQUE

- Les mélanges qui obéissent à la loi de Raoult pour toutes compositions sont des solutions idéales  $\Rightarrow$  autre définition d'une solution idéale.

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

Si on cherche à estimer la variation de pression de vapeur de A,  $\Delta p_A$ , du à l'ajout du soluté (liquide B) par rapport à son état pur, il vient:

$$p_A = p_A^{sat} \Rightarrow \text{pression de vapeur de A en tant que corps pur} \\ = \text{pression de vapeur saturante de A}$$

$$p_A^{solvant} = p_A^{sat} z_A \Rightarrow \text{pression partielle de vapeur de A après ajout du soluté (liquide B)} \\ (\text{A étant le solvant})$$

$$\text{on a donc: } p_A - p_A^{solvant} = p_A^{sat} - p_A^{sat} z_A$$

$$p_A - p_A^{solvant} = p_A^{sat} (1 - z_A)$$

$$\Delta p_A = p_A^{sat} z_B$$

$$\text{avec } \Delta p_A = p_A - p_A^{solvant} \text{ et } z_B = 1 - z_A \\ \text{fraction molaire de B}$$

On voit alors que la diminution de la pression de vapeur du solvant (liq A) est une propriété colligative car elle est directement **proportionnelle à la fraction molaire du soluté**  $z_B$ .

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

## 2. ELÉVATION DE LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DU SOLVANT

### 2.1. DÉFINITION

Le **point d'ébullition** est la température à laquelle la **pression de vapeur saturante** au dessus d'un liquide devient égale à la **pression atmosphérique** (ou pression extérieur qui s'exerce sur lui).

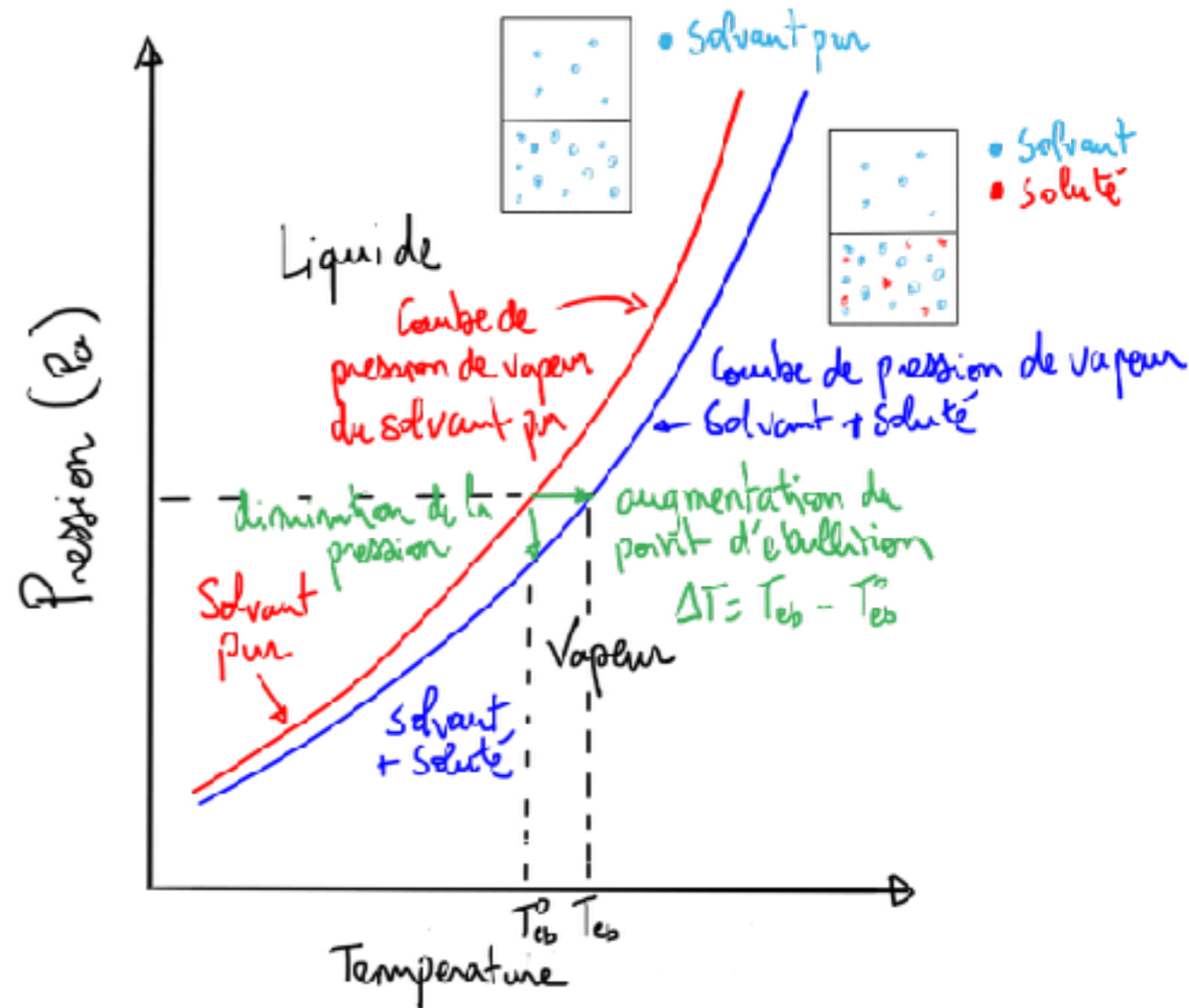
Autrement dit, le point d'ébullition d'un corps représente les conditions de température et de pression qui doivent être réunies pour qu'il puisse passer de l'état liquide à l'état gazeux.



# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

## 2.2. ELÉVATION DU POINT D'ÉBULLITION

On vient de voir que la pression de vapeur à l'équilibre au-dessus d'une solution contenant un soluté très peu volatil est inférieure à celle du solvant pur. Par conséquent, la température à laquelle la pression de vapeur à l'équilibre atteint la pression atmosphérique est plus haute pour la solution que pour le solvant pur. Autrement dit, la température au point d'ébullition de la solution,  $T_{éb}$ , est supérieure à la température au point d'ébullition du solvant pur  $T_{éb}^0$ . La quantité pour laquelle la température au point d'ébullition de la solution excède celle du solvant pur, c'est à dire  $T_{éb} - T_{éb}^0$  est appelée **élévation du point d'ébullition**.



# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

L'**élévation du point d'ébullition** est telle que:

$$\Delta T = T_{éb} - T_{éb}^0 = K_{eb} m_{soluté}$$

Constante ébullioscopique

(unité: K.kg.mol<sup>-1</sup>)

(ne dépend que de la nature du solvant)

molalité du soluté

$$m_{soluté} = \frac{n_{soluté} \text{ (en moles)}}{m_{solvant} \text{ (en kg)}}$$

## REMARQUE

Dans le cas d'une solution électrolytes, la loi précédente s'écrit:  $\Delta T = K_{eb} i m_{soluté}$

$i$  est le **facteur de Van't Hoff**, il représente le nombre de particule de soluté qui résulte de chaque molécule qui se dissout (pour NaCl  $i=2$ ,  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ )

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

## EXEMPLE:

On souhaite calculer le point d'ébullition d'une solution formée de 0,144g d'eugénol  $C_{10}H_{12}O_2$  (ingrédient actif des clous de girofle) dissous dans 10g de benzène  $C_6H_6$ .

On précise que la température d'ébullition du benzène est égale à  $80,10^\circ C$  et que sa constante ébullioscopique est égale à  $2,53 \text{ K.kg.mol}^{-1}$ . La masse molaire de l'eugénol est  $164,2 \text{ g.mol}^{-1}$ .

⇒ Calcul du nombre de mole d'eugénol présent dans la solution:

$$n_{\text{eugénol}} = \frac{0,144}{164,2} = 8,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

⇒ Molalité de l'eugénol:

$$m_{\text{eugénol}} = \frac{8,77 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 8,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$$

masse de benzène en kg

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

⇒ élévation du point d'ébullition:  $\Delta T = T_{éb} - T_{éb}^0 = K_{eb} m_{eugéno}$

$$\Delta T = 2,53 \times 8,77 \cdot 10^{-2} = 0,2218 \text{ K}$$

Le point d'ébullition de la solution est donc égal à:  $80,10 + 0,2218 = 80,32 \text{ } ^\circ\text{C}$

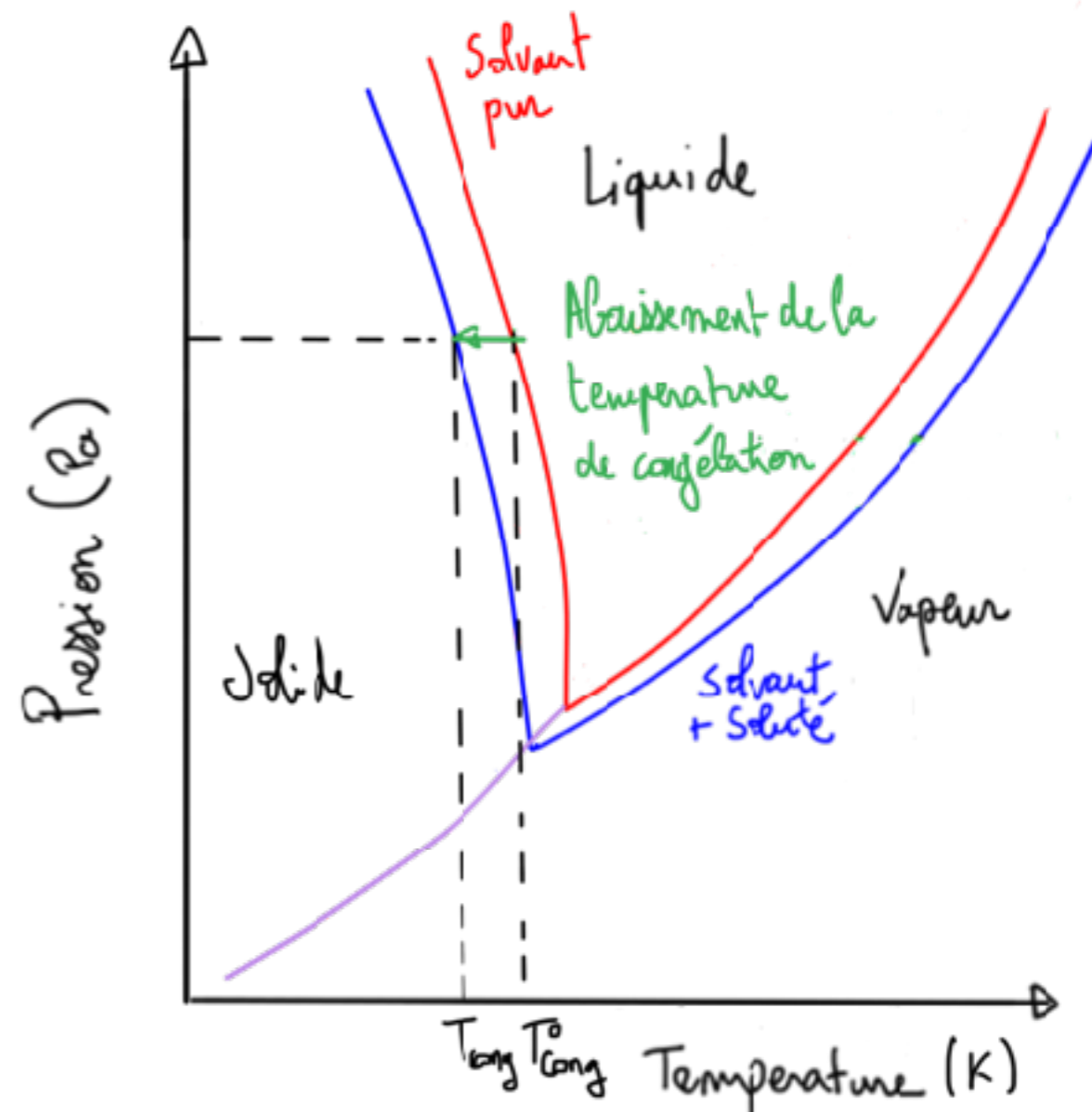
# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

## 3. ABAISSEMENT DE LA TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION D'UNE SOLUTION

Dans l'étude de la **congélation** (ou de la fusion), on s'intéresse à l'équilibre entre le solvant solide pur et la solution contenant une fraction molaire de soluté.

Exemple: Cas de l'eau

Au point de fusion, la glace et l'eau liquide ont la même pression de vapeur. La dissolution d'un soluté dans l'eau entraîne une diminution de la pression de vapeur: cette solution ne peut pas commencer à « geler » à  $0^{\circ}\text{C}$ , car la pression de vapeur au-dessus de la solution est inférieure à celle de la glace à cette température et l'équilibre entre les phases ne peut exister. Cependant, puisque la pression de vapeur de la glace diminue plus rapidement que celle de l'eau à mesure que la température baisse (pentes des courbes d'équilibre solide-gaz et liquide-gaz des diagrammes de phases sont différentes), il existe



# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

une température pour laquelle la pression de vapeur de la glace et celle de la solution se rejoignent: les premiers cristaux de glace se forment, on atteint alors le point de congélation de la solution. Comme les cristaux de glace apparaissent à une température plus basse dans une solution que dans l'eau pure, on dit que l'ajout d'un soluté a pour conséquence l'abaissement du point de congélation de l'eau.

L'ajout d'un soluté à un solvant entraîne un **abaissement du point de congélation** (ou de fusion) du solvant.

Comme pour l'élévation du point d'ébullition, l'**abaissement du point de congélation** (ou de fusion) d'un solvant provoqué par un soluté est proportionnelle à la molalité du soluté, tel que:

$$\Delta T = T_{cong}^0 - T_{cong} = K_{cong} m_{soluté}$$

température de congélation du solvant pur

température de congélation de la solution

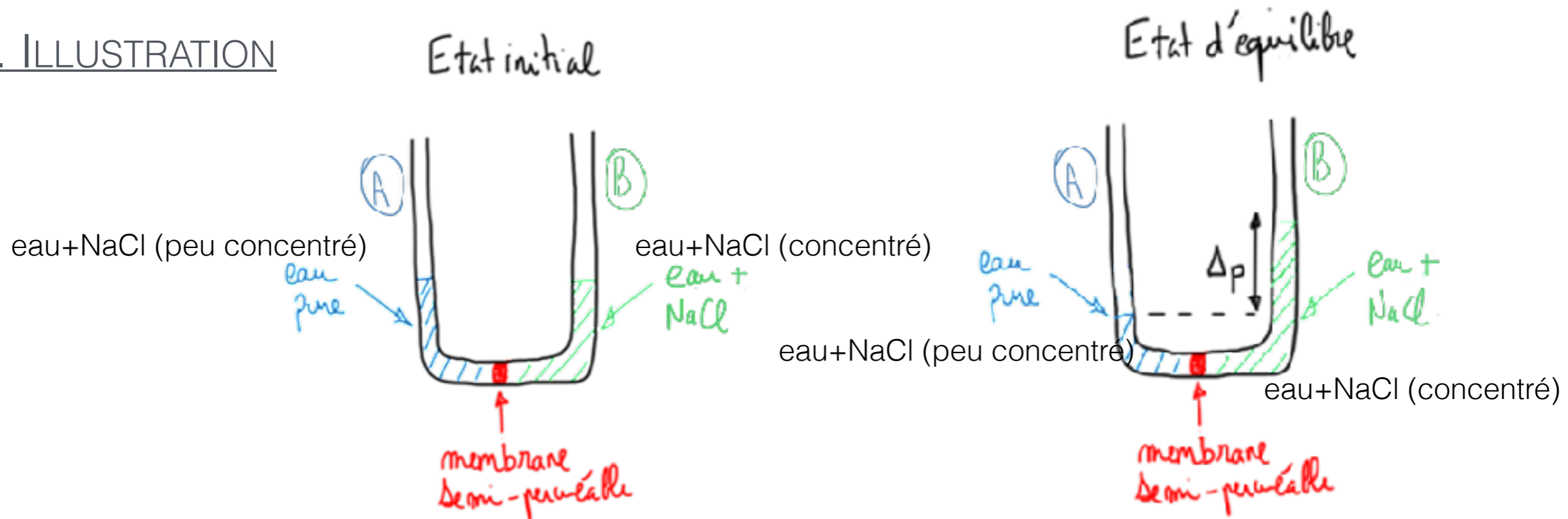
**constante cryoscopique**  
(unité: K.kg.mol<sup>-1</sup>)

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

## 4. OSMOSE

Le phénomène d'osmose est le passage de solvant pur dans une solution par le biais d'une membrane semi-perméable (membrane perméable au solvant et imperméable au soluté). C'est une propriété colligative qui dépend uniquement du nombre de molécules de soluté dans la solution.

### 4.1. ILLUSTRATION



On observe un déplacement d'eau pure du compartiment A vers le compartiment B (ou plus généralement de la solution la moins concentrée (**milieu hypotonique**) vers la solution la plus concentrée (**milieu hypertonique**)) jusqu'à **l'équilibre** (milieux isotoniques).

# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

A « l'équilibre », les deux compartiments contiennent le même nombre de particules dissoutes **par unité de volume**.

## 4.2. PRESSION OSMOTIQUE

On observe un flux de molécules de solvant de A vers B (à cause de la différence de concentration en soluté de part et d'autre de la membrane), jusqu'à l'équilibre. A l'équilibre la surpression  $\Delta p = \Pi$  en B est suffisante pour arrêter le flux de solvant.

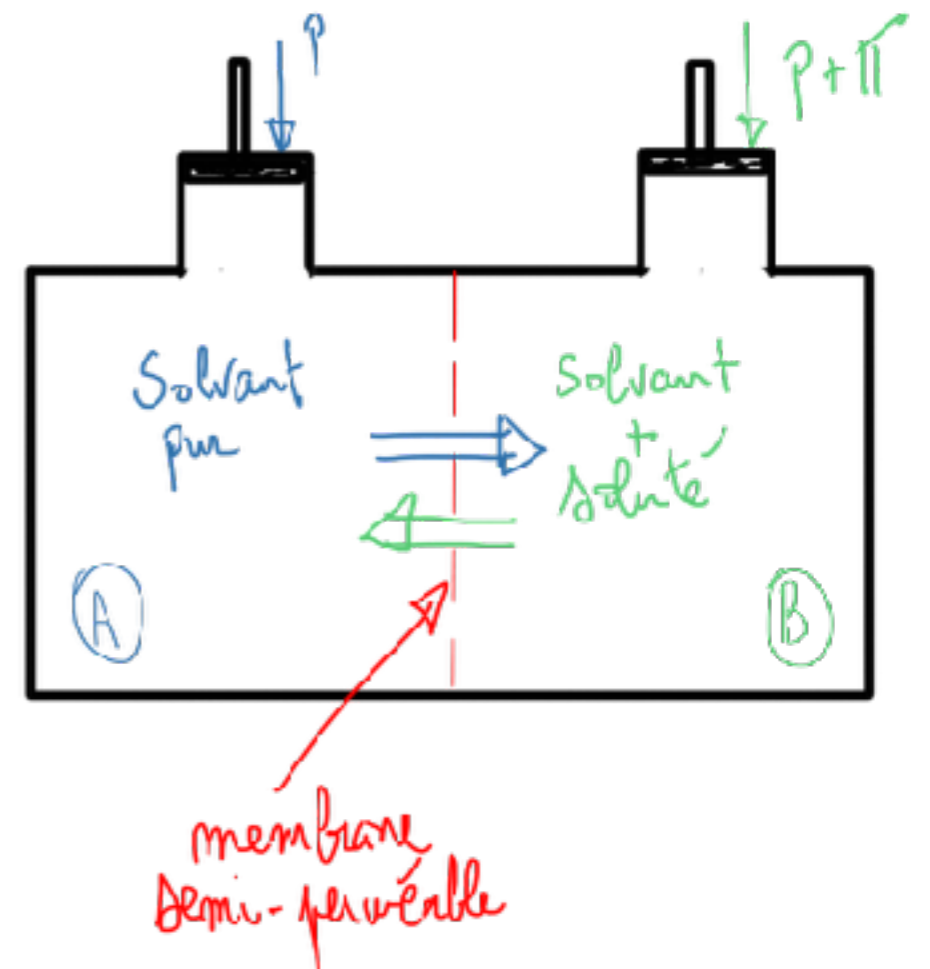
La **pression osmotique**, notée  $\Pi$ , est donc la pression minimale nécessaire pour arrêter le transfert de solvant.

La pression osmotique est telle que (Loi de Van't Hoff):

$$\Pi = RTC$$

$C$  = concentration molaire du soluté

$T$  = Température ;  $R$  = constante des gaz parfaits





# PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

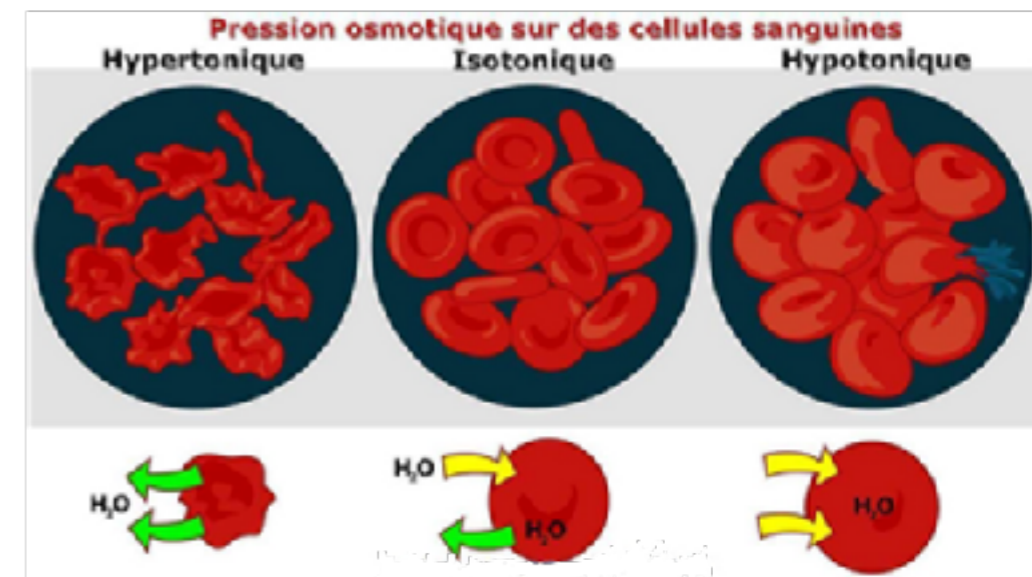
## REMARQUES

- Cette relation s'applique uniquement aux solutions suffisamment diluées.
- Lorsqu'il y a plusieurs espèces moléculaires non dissociables, alors la pression osmotique s'écrit:

$$\Pi = RT \sum_i C_i$$

## 4.3. APPLICATION BIOLOGIQUE: DOSAGE DE L'HÉMOGLOBINE DU SANG

Le phénomène d'osmose est à l'origine de la technique de dosage de l'hémoglobine du sang. Le taux hémoglobine du sang est déterminé partir de l'hémolyse des globules rouges. Ces derniers sont immergés dans une solution hypotonique. Sous l'effet de la pression osmotique, les globules rouges vont gonfler puis éclater libérant ainsi l'hémoglobine qu'ils contiennent, qui est ensuite dosée chimiquement.



# BILAN

- Les propriétés colligatives sont les grandeurs thermodynamique de solution qui ne **dépendent que du nombre** et **non de la nature des particules de solutés dans la solution**.

- Abaissement de la pression de vapeur du solvant:

$$\Delta p_A = p_A^{sat} z_B$$

- élévation de la température d'ébullition du solvant:

$$\Delta T = T_{éb} - T_{éb}^0 = K_{éb} m_{soluté}$$

- élévation de la température d'ébullition du solvant:

$$\Delta T = T_{cong}^0 - T_{cong} = K_{cong} m_{soluté}$$

- Osmose et pression osmotique:

$$\Pi = RTC$$