

M1 Secteur Energétique

Thermodynamique appliquée

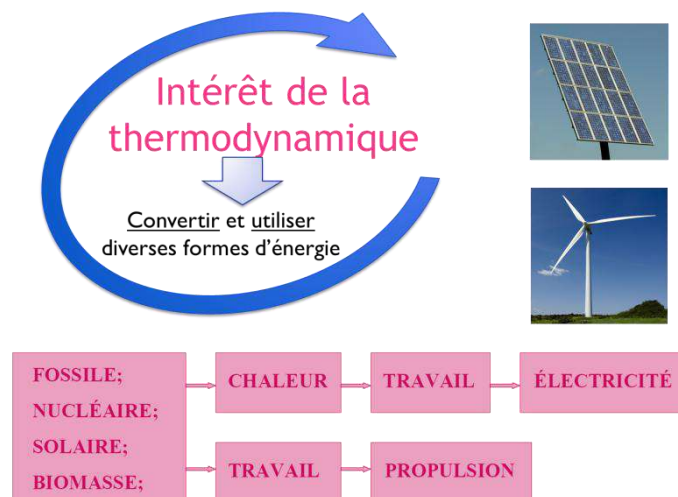
Professeur Dr. D. PESCHARD

Chapitre I : systèmes thermodynamiques

I- Rappels & Notions fondamentales

Définition d'un système thermodynamique

La thermodynamique a pour objet principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression,...) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température,...), tous deux considérés du point de vue macroscopique. Elle est née au XIX^{ème} siècle de la nécessité de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines, pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle (électromagnétisme, optique,...), ainsi que d'autres disciplines scientifiques (chimie, biologie,...).



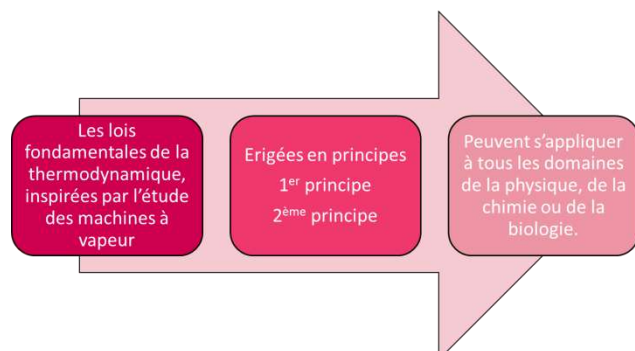
La thermodynamique s'attache à décrire le comportement des systèmes thermodynamiques. Un système thermodynamique est constitué d'un très grand nombre de particules (atomes, molécules, ions,...), généralement de l'ordre du nombre d'Avogadro ($N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$). Un tel système peut alors être décrit à l'échelle macroscopique par des grandeurs statistiques (volume, pression, température, concentrations,...), qui sont des valeurs moyennes rendant compte du comportement des diverses particules constituant le système. Ces grandeurs statistiques sont appelées variables d'état.

→ Approche macroscopique : Thermodynamique classique

Quel que soit le phénomène que subit un système physico-chimique, la thermodynamique peut en préciser le bilan énergétique et indiquer dans quel sens il va évoluer.

→ Approche microscopique : Thermodynamique statistique

Cette approche a pour objectif de retrouver les propriétés macroscopiques des corps à partir d'une analyse statistique du

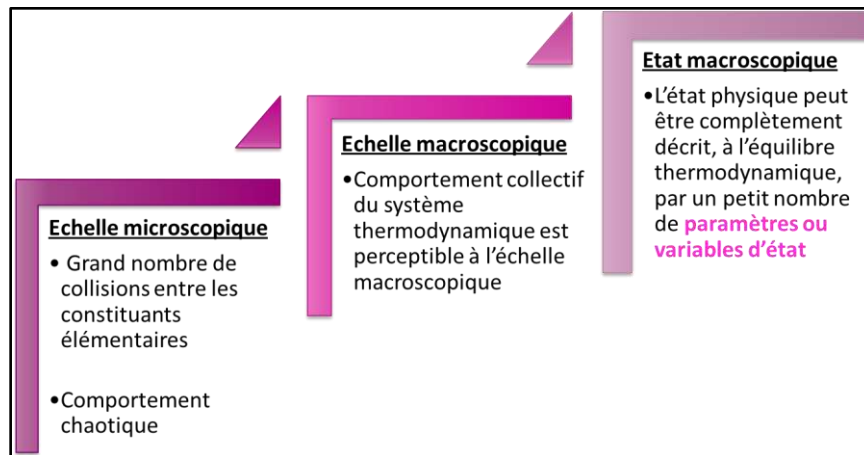


comportement de leurs constituants fondamentaux (atomes, molécules, ions, etc.). La justification de l'approche statistique est basée dans le grand nombre de constituants élémentaires des systèmes thermodynamiques.

Exemple : un cube de 1 mm de côté contenant de l'air à température et à pression ambiantes, contient environ 10^{16} molécules, ce qui justifie pleinement l'approche macroscopique (c'est à dire statistique). Or, une molécule (assimilée à un point matériel) étant décrite par 6 paramètres:

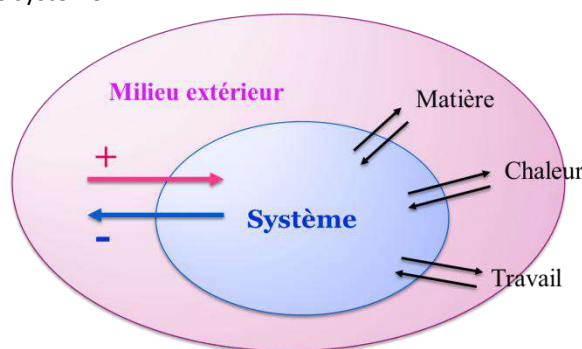
- 3 paramètres de position
- 3 paramètres de vitesse

Il faudrait calculer $6N$ paramètres $\approx 6 \cdot 10^{20}$!!!



Besoin d'une analyse statistique pour une description microscopique de la matière

La résolution de tout problème de thermodynamique commencera donc par la définition précise du système à étudier : il faut pouvoir définir sans ambiguïté ce qui appartient au système, et ce qui est situé en-dehors de celui-ci. Ceci nécessite de définir une frontière, séparant la matière (les particules) incluse dans le système, de celle située à l'extérieur. Afin qu'il n'y ait pas d'ambiguïté sur la définition du système, cette frontière doit être une surface (autrement dit, son épaisseur doit être nulle). La frontière partage l'univers en deux : le système d'une part, et le milieu extérieur (ou environnement) d'autre part, lequel contient toute la matière qui n'est pas dans le système.



Système et milieu extérieur

Types de Systèmes :

- **Système ouverts** : les échanges de matière et énergie avec le milieu extérieur sont autorisés (il suffit pour cela qu'au moins une partie de la frontière soit perméable aux échanges).
- **Système fermé** : est tel qu'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur. Cependant les échanges d'énergie y sont permis.

- Système adiabatique : est tel qu'il n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur.
- Système isolé : Un système isolé est un système fermé qui n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur, sous quelque forme que ce soit, travail ou chaleur. La définition thermodynamique du terme « isolé » est très stricte (tous les échanges de quelque sorte que ce soit sont interdits, et pas simplement la chaleur).

Exemple :

Le système thermodynamique considéré est constitué d'un fluide emprisonné dans une chambre, dont on peut faire varier le volume grâce au déplacement d'un piston. Un tel système est fermé (a). Par contre, si l'on pratique une ouverture dans l'enceinte, de manière à autoriser la fuite du fluide, le système est ouvert (b).

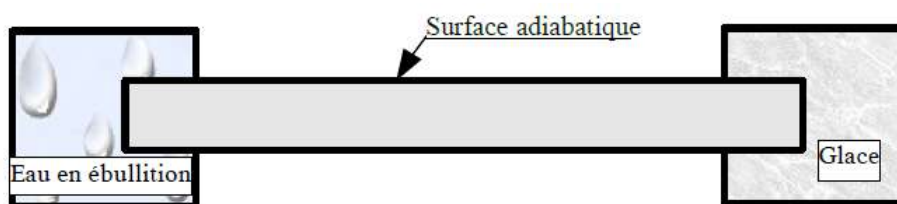


Équilibre thermodynamique :

a) État stationnaire

L'état d'un système est dit stationnaire si toutes les grandeurs qui le caractérisent demeurent *constantes* au cours du temps. Dans le cas contraire (une ou plusieurs variables d'état évoluent dans le temps), le système subit une transformation (ou évolution).

Exemple Barreau cylindrique chauffé à une extrémité et refroidi à l'autre : à l'instant initial, un barreau à la température ambiante est mis en contact à l'une de ses extrémités avec un bloc de glace, et à l'autre avec de l'eau en ébullition. Les surfaces qui ne sont en contact ni avec l'eau ni avec la glace sont adiabatiques. Dans un premier temps, le barreau subit une transformation : la température de l'extrémité en contact avec la glace se refroidit, celle en contact avec l'eau en ébullition s'échauffe. Si l'on attend suffisamment longtemps, sa température finira par se stabiliser, et le barreau aura atteint un régime stationnaire.



b) État d'équilibre thermodynamique

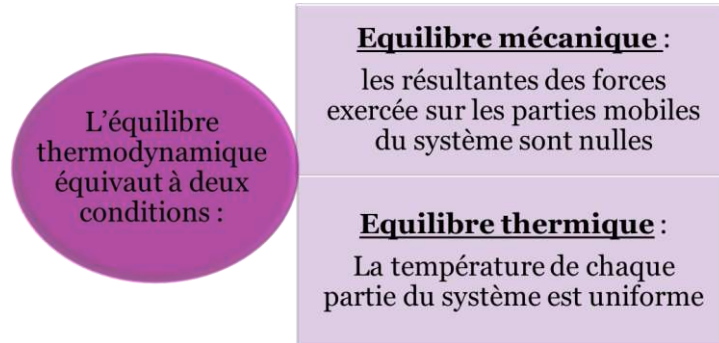
Un système est en équilibre thermodynamique si, étant isolé (absence de tout échange avec l'extérieur), son état est stationnaire.

La non-réalisation de l'équilibre thermodynamique vient de ce que certaines variables d'état ne sont pas uniformes à l'intérieur du système. En effet, une fois le système isolé, il continue à évoluer, le temps que l'uniformisation se fasse. On peut faire les deux remarques suivantes :

- La non-uniformité de variables d'état est liée à un transfert d'énergie à l'intérieur même du système (chaleur, travail mécanique). De façon générale, un système à l'équilibre thermodynamique n'est parcouru par aucun transfert d'énergie.

- Une conséquence extrêmement importante de la non-uniformité des variables d'état est que, pour un système hors d'équilibre, certaines d'entre elles ne sont pas définies. En effet, quelle température assigner au système, alors que celle-ci n'est pas la même en différents points du système ? On peut faire la même remarque sur la pression. On peut donc énoncer la règle suivante :

Les variables d'état d'un système ne sont toutes définies que s'il est à l'équilibre thermodynamique



Différents types de transformations

1) Transformation réversible

Une transformation réversible est constituée d'une suite d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres. Dans le cas contraire, elle est irréversible. Il peut sembler paradoxal de définir une transformation comme une suite d'états d'équilibre, puisqu'un système à l'équilibre, par définition, n'évolue pas. En fait, il s'agit d'un cas limite idéal, obtenu pour une évolution infiniment lente du système.

Toutes les transformations réelles sont donc irréversibles. Comme nous le verrons par la suite, l'intérêt des transformations réversibles réside dans le fait que, le système étant toujours à l'équilibre, les variables d'état sont définies à chaque instant au cours de la transformation. Comme ces variables ne dépendent que de l'état du système, on sera toujours libre de calculer leur variation entre deux états d'équilibre distincts en imaginant une transformation réversible entre ces deux états même si, dans la réalité, la transformation est irréversible.

Remarque : le terme « réversible » vient de ce que, la transformation étant constitué d'une suite d'états d'équilibre, il est toujours possible, parti d'un état 1 pour aller vers un état 2, de revenir en arrière à l'état 1, en suivant exactement le même chemin qu'à l'aller. Pour de telles transformations, le sens d'écoulement du temps est indifférent.

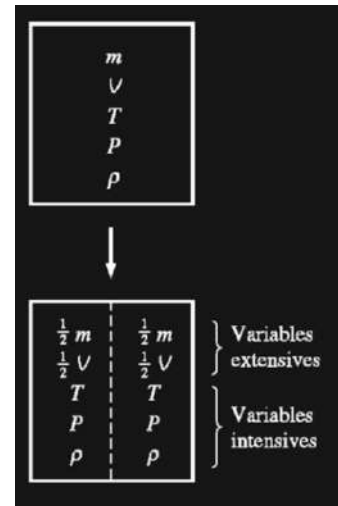
- 2) Transformation isotherme : transformation s'effectuant à température constante.
- 3) Transformation adiabatique : transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.
- 4) Transformation isobare : transformation s'effectuant à pression constante.
- 5) Transformation isochore : transformation s'effectuant à volume constant.
- 6) Cycle thermodynamique : transformation telle que l'état final est le même que l'état initial. De ce fait, elle peut être répétée indéfiniment.

Variables d'état

Nous avons vu en introduction que les variables d'état étaient des grandeurs statistiques permettant de caractériser un système thermodynamique, en d'autres termes de le décrire à l'échelle macroscopique. Pour qu'une grandeur puisse être considérée comme une variable d'état, il est essentiel qu'elle puisse être déterminée à un instant donné, sans que l'on ait besoin pour cela de connaître l'histoire du système. Le volume, le nombre de moles, la pression, la température peuvent être choisies comme variables d'état. Si on

veut connaître la pression d'un gaz à un instant donné, il suffit de lire sa valeur sur le cadran d'un manomètre, à l'instant précis où je souhaite obtenir l'information (je n'ai nul besoin d'informations sur ce qui s'est passé avant cet instant).

Les variables d'états peuvent être classées en deux catégories : les grandeurs extensives et les grandeurs intensives. Supposons qu'un système thermodynamique soit « dupliqué », ainsi que son environnement. La réunion du système initial et de sa « copie » forment alors un nouveau système, dont la taille est multipliée par deux. Certaines variables d'état, telles que la pression, la température, la concentration, resteront inchangées par rapport au système initial : ce sont des variables intensives. D'autres variables, comme le volume, le nombre de moles, la masse, la charge électrique, verront leur valeur multipliée par deux : ce sont des variables extensives.



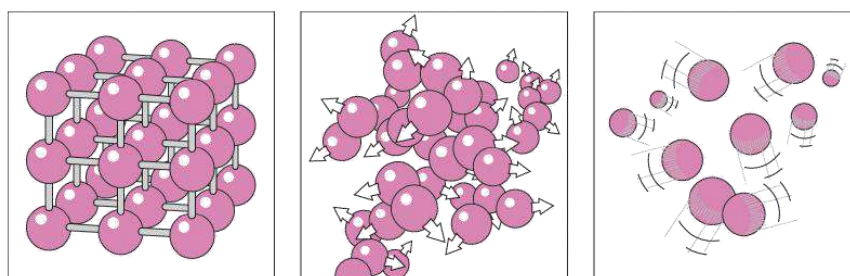
→ Variables extensives : dépendent de l'étendue du système (autrement dit de sa taille)

→ Variables intensives : celles qui ne dépendent pas de l'étendue du système

Notons que le rapport de deux grandeurs extensives devient indépendant de la taille du système. On peut citer à titre d'exemple la masse volumique (rapport de la masse du système sur son volume), le volume molaire (rapport du volume du système sur le nombre de moles qu'il contient), etc. L'expérience montre que l'on ne peut pas imposer arbitrairement la valeur de toutes les variables caractérisant l'état d'un système : seul un petit nombre d'entre elles sont indépendantes.

L'état d'un système simple est complètement caractérisé si l'on connaît trois variables d'état, par exemple son volume, sa température, et le nombre de moles qui le composent (variables d'états V , T et N). Toutes les autres grandeurs caractéristiques de l'état du système, comme la pression P , pourront être calculées en fonction des variables, V , T et N une fois celles-ci connues. On parle alors de fonctions d'état. Il est important de noter que le choix des variables d'état indépendantes n'est pas unique : on peut très bien décider de décrire le système simple par les variables V , P et N , et en déduire la température T , qui devient alors une fonction d'état.

Enfin, signalons que pour un système simple fermé, le nombre de variables indépendantes se réduit à deux (le nombre de moles contenues dans le système étant alors constant).



Une substance peut exister dans des états différents définis par des variables macroscopiques observables: température, pression, densité..., lesquels sont en étroite correspondance avec les variables microscopiques (vitesse des molécules, positions, etc.)

a) La pression

La pression d'un fluide (liquide ou gaz) est la force par unité de surface que le fluide exerce sur une surface élémentaire (réelle ou fictive), dans la direction normale à celle-ci. La relation suivante découle directement de cette définition :

$$P = \frac{F}{S}$$

Où F est la force qui s'exerce sur la surface S. La pression P est donc un scalaire, positif. Dans le cas d'un gaz, il existe une interprétation microscopique simple : la pression exercée par le gaz sur une paroi résulte du aux collisions des molécules du gaz contre cette paroi.

L'unité SI de la pression est le Pascal (1 Pa = 1 N/m²). En pratique, on emploie parfois d'autres unités :

– l'atmosphère : 1 atm = 101325 Pa.

– le bar : 1 bar = 105 Pa.

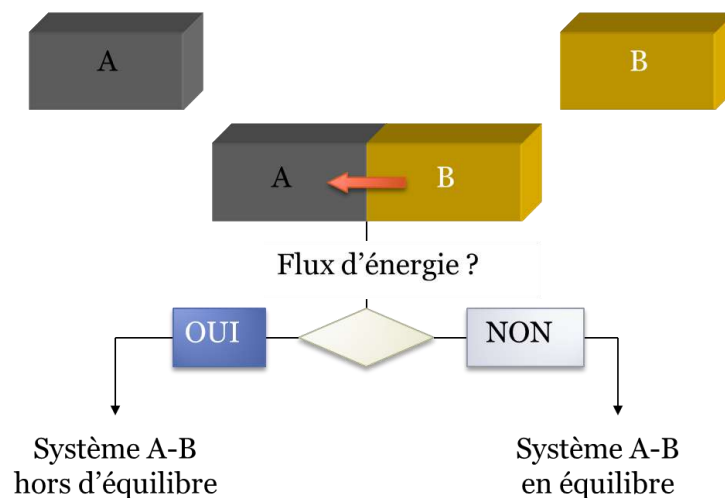
– le millibar : 1 mbar = 1 hPa = 100 Pa.

– le torr, ou millimètre de colonne de mercure : 1 torr = 1 mm Hg = 133,3 Pa et 1 atm = 760 torr.

La pression étant une force par unité de surface, elle caractérise l'état mécanique du fluide.

b) La température & l'équilibre thermique

Supposons qu'à l'instant initial, on crée un système isolé constitué de deux sous-systèmes A et B, séparés par une paroi immobile, rigide et permettant les échanges de chaleur (A et B peuvent donc échanger de la chaleur, mais pas du travail). Supposons également qu'à l'instant initial, l'état de A soit différent de celui de B. Chacun des deux sous-systèmes va voir son état évoluer pendant un laps de temps plus ou moins long, pour tendre finalement vers un état stationnaire. L'équilibre thermique est alors réalisé.



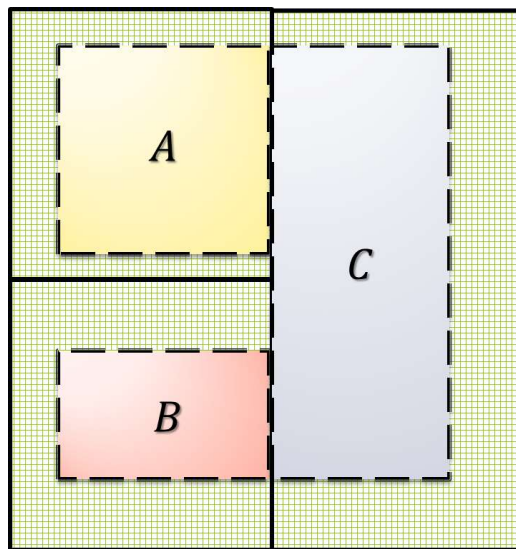
En conséquence si on observe un flux d'énergie de B à A nous déduisons que le système était hors l'équilibre. Par contre, si le flux d'énergie entre les deux composants du système est nul, nous pouvons affirmer que le système se trouve déjà à l'équilibre thermique.

Le principe zéro de la thermodynamique

Soient trois systèmes A, B et C, le principe zéro de la thermodynamique établi de façon empirique, la existence une variable d'état commune aux trois systèmes si A, B et C se trouvent en équilibre thermique. Par définition, on appelle cette variable d'état *la température*, laquelle possède par conséquent les propriétés suivantes (qui découlent directement du principe zéro) :

- Tous les systèmes en équilibre thermique ont la même température

- Les systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.



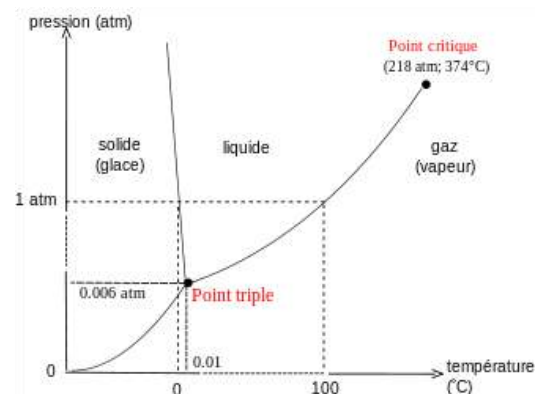
- A est en équilibre thermique (A ~ A)
- A ~ C
- B ~ C

A est en équilibre thermique avec B

La température est la variable caractérisant l'état thermique d'un système thermodynamique : Si deux systèmes thermodynamiques A et B sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système C, alors A et B sont en équilibre thermique entre eux.

L'échelle de température :

Pour fixer la valeur de la constante de proportionnalité, il faut fixer arbitrairement un point de l'échelle. Le point triple de l'eau (correspondant à la coexistence de trois états (liquide, solide et gazeux) d'un corps pur. Il est unique et s'observe seulement à une température et une pression données) a alors été choisi comme référence, car il est facile à obtenir expérimentalement avec une grande précision. On lui a attribué arbitrairement la valeur 273,16. Cette valeur du point triple de l'eau ainsi que la relation I-1 définissent l'échelle de température absolue, en Kelvin.



L'unité du système SI pour la température est donc le Kelvin; elle est définie comme la 1/273,16 partie de la température du point triple de l'eau. En pratique, deux autres échelles, antérieures à l'échelle absolue en Kelvin, sont encore utilisées (L'échelle Celsius (°C), Fahrenheit (°F)).

c) La Quantité de Matière

1- **Masse atomique** : Exprime la masse en tant que multiple d'une masse élémentaire de référence qui est proche de celle d'un nucléon unique.

La masse d'un atome est proportionnelle en première approximation au nombre de ses nucléons, dit nombre de masse. La masse élémentaire de référence, appelée unité de masse atomique est définie comme le 12^{ème} de la masse de l'atome de carbone 12 (12 nucléons).

$$1 \text{ uma} = \frac{m_C}{12} = 1,660 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

2- **Masse molaire** : Est la masse d'une **mole** d'une substance (un corps simple, un composé chimique). Elle s'exprime en grammes par mole (g/mol) et elle correspond numériquement à la masse atomique pour les atomes ou à la masse moléculaire pour les molécules

$$\begin{aligned}
 M(\text{H}_2\text{O}) &= M(\text{H}_2) + M(\text{O}) = 2M(\text{H}) + M(\text{O}) \\
 &= 2 \times 1.00079 + 15.99 \\
 &= 18.0058
 \end{aligned}$$

$$M_{\text{molaire}}(\text{H}_2\text{O}) = 18.0058 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

→ La **quantité de matière (n)** exprimée en mol sert d'unité de compte pour exprimer le nombre d'entités élémentaires (atomes, molécules, ...) dans un échantillon.

→ Le **nombre de particules** (atomes, molécules, ...) dans une mole permet de déterminer le nombre de particules dans l'échantillon:

$$N_{\text{particules}} = N_A \times n(\text{moles})$$

$$N_A = \text{nombre de Avogadro} = 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{particules}}{\text{mol}}$$

Ainsi, pour n'importe quel type de particules (atomes, molécules, ions, ...) détermination la masse (en grammes) de l'échantillon :

$$m(\text{g}) = n(\text{moles}) \times M_{\text{molaire}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

II- Équations d'état

Une **équation d'état** est une relation qui relie entre elles les différentes variables d'état d'un système, à l'équilibre thermodynamique (condition nécessaire pour que les variables d'état intensives soient définies). A titre d'exemple, l'équation d'état d'une quantité déterminée de fluide (liquide ou gaz) sera de la forme :

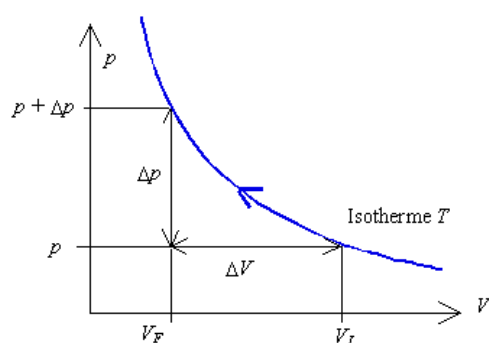
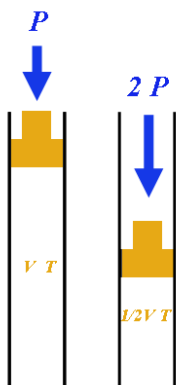
$$f(P, V, T) = 0$$

A- Équation d'état et définition d'un gaz parfait.

L'étude expérimentale des gaz a conduit à définir le modèle du gaz parfait, très utilisé en thermodynamique. Pourvu que l'on opère à pression suffisamment faible et que le gaz soit dilué, on observe expérimentalement les trois lois énoncées à continuation :

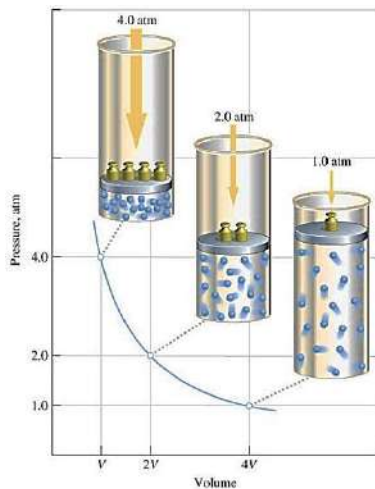
a- Loi de Boyle et Mariotte

A température constante, la pression P d'une masse donnée de gaz est inversement proportionnelle à son volume V .



→ Ce qui revient à dire que le produit de la pression d'un gaz par son volume ne dépend que de la température.

Pour un gaz parfait, les isothermes (courbes à $T = cte$) sont des hyperboles d'équation $P = \frac{T}{V}$ dans un diagramme $P(V)$

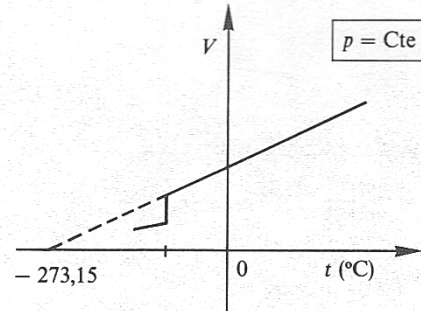
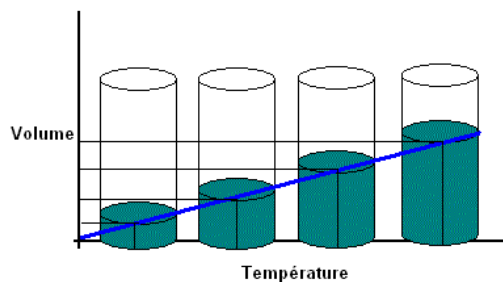


Interprétation microscopique :

La pression tient compte des chocs des molécules contre les parois du réservoir. Ainsi si on diminue le volume enfermant les molécules, la fréquence des chocs des celles-ci sur la paroi du récipient augmentera de forme considérable, augmentant en conséquence la pression.

b- Loi de Gay-Lussac

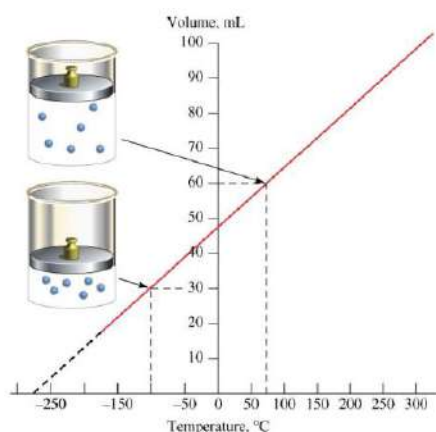
A pression constante P , le volume V occupé par une masse donnée de gaz est proportionnel à sa température T .



Notons que si la température tend vers zéro, le volume tend aussi vers zéro. L'extrapolation à basse température donne $V = 0$ si $T = -273^\circ\text{C}$, on se pose ainsi la question :

« Si le volume d'un gaz diminue avec la baisse de la température, existe-t-il une valeur de température où le volume du gaz sera nul ? »

A partir d'une certaine température, il faut utiliser des modèles quantiques des particules et d'ailleurs cette relation n'est plus valable. Il faut aussi tenir en compte les coefficients de compressibilité des molécules que démontrent évidemment que la compression de la matière a bien une limite sans arriver au cas extrême d'un volume nul.

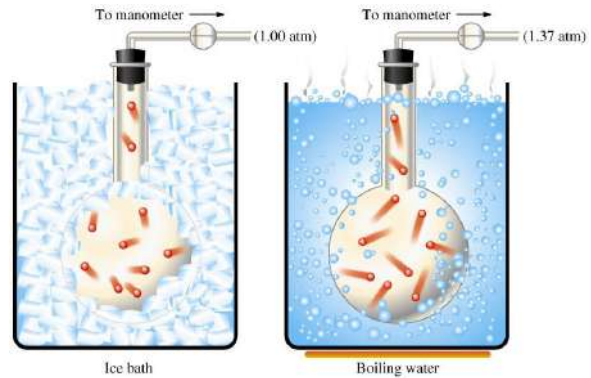
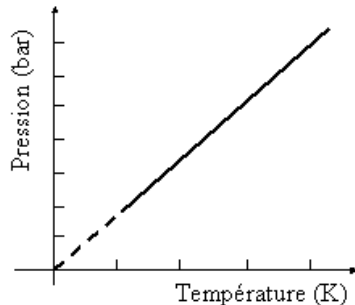


Interprétation microscopique :

Si on compte avec assez de volume, il y aura en conséquence plus d'espace pour l'agitation thermique (chocs entre les constituants du gaz). Le système devient ainsi plus désordonné, et la température sera supérieure que dans des volumes restreints où les molécules s'agitent peu.

c- Loi de Charles

A volume constant, l'augmentation de la pression P d'un gaz est proportionnelle à l'augmentation de sa température T



Interprétation microscopique :

La température influence le comportement des molécules de gaz qui seront plus ou moins agitées. Cette agitation augmente avec la température et, en conséquence augmente proportionnellement la pression du gaz enfermé dans un volume. A volume constant, la pression d'une quantité fixe de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue.

d- Loi d'Avogadro

Des volumes égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de moles.

Conclusions :

→ Par définition, un gaz parfait est un gaz qui suit exactement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Lussac, de Charles et d'Avogadro.

→ Il a été démontré expérimentalement que pour une mole de gaz à basse pression, la quantité (PV/T) tend vers la même valeur pour tous les gaz : cette valeur est appelé la constante universelle des gaz parfaits et sa valeur est :

$$\frac{PV}{T} \rightarrow R = 0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{K}} = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

B- Loi des gaz parfaits

Nous avons vu qu'un système simple fermé pouvait être complètement caractérisé par deux variables d'état indépendantes. On en déduit que, pour un gaz, il existe une relation reliant P , V et T . Pour un nombre de moles fixé, cette relation peut s'écrire, de façon très générale, sous forme différentielle :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

D'après la loi de Gay-Lussac, le volume est proportionnel à la température, à pression constante

$$V = bT \text{ à } P = cte \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(bT)}{\partial T}\right)_P = b = \frac{V}{T}$$

D'après la loi de Boyle-Mariotte, le produit PV est constante à température constante :

$$PV = a \text{ à } T = cte \Rightarrow V = \frac{a}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\left(\frac{a}{P}\right)}{\partial P}\right)_T = -\frac{a}{P^2} = -\frac{PV}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

On en déduit la relation suivante :

$$dV = \frac{V}{T}dT - \frac{V}{P}dP = V\left(\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}\right)$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

Après intégration nous avons :

$$\ln(V) + \ln(P) = \ln(T) + Cte$$

Si on applique les propriétés de logarithmes :

$$\frac{VP}{T} = Cte \Rightarrow VP = Cte T$$

Une conséquence des lois de d'Avogadro et de Boyle et Mariotte est que, à température constante, le produit PV est proportionnel au nombre de moles. On en déduit que la constante d'intégration est elle-même proportionnelle au nombre de moles. On peut donc écrire :

$$\boxed{VP = n R T}$$

Où $n = n^\circ$ de moles

Validité de la loi des gaz parfaits.

A l'échelle *microscopique*, un gaz parfait satisfait les deux conditions suivantes :

- La taille des molécules de gaz est négligeable devant les distances qui les séparent, ce qui permet de les assimiler à des points matériels
- Les forces d'interaction à distance entre les molécules sont négligeables (les molécules se comportent donc indépendamment les unes des autres). Ces forces d'interaction, de nature électrostatique, sont à très courte portée. Cette hypothèse sera donc valable si les distances moyennes entre molécules sont suffisamment grandes, donc si le gaz est assez dilué.

On déduit de ces considérations que, pour un nombre de moles de gaz n donné, le comportement d'un gaz réel pourra être approché par un gaz parfait si le volume qu'il occupe est suffisamment grand, ce qui se produira à basse pression et à température élevée. En pratique, le modèle du gaz parfait donne des résultats satisfaisant pour beaucoup de gaz usuels pris à la pression atmosphérique et à la température ambiante (azote, oxygène, vapeur d'eau,...).

C- Coefficients thermoélastiques

L'étude des fluides est particulièrement importante en thermodynamique pour deux raisons. La première est une raison conceptuelle : l'étude des gaz est plus aisée que celle des solides ou des liquides, car on peut en faire une modélisation à l'aide d'équations simples. L'étude des phases condensées (liquides puis solides) peut

ensuite s'en déduire en compliquant petit à petit la théorie. La bonne adéquation entre les prédictions de la thermodynamique et le comportement expérimental des gaz a permis de montrer la validité de la théorie.

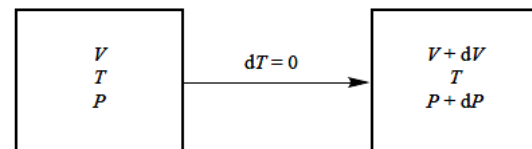
D'autre part, les fluides sont importants d'un point de vue pratique : dans les machines à vapeur, les moteurs à essence, les centrales thermiques ou nucléaires, les appareils de chauffage ou de refroidissement, les échanges énergétiques se font la plupart du temps par l'intermédiaire d'un fluide.

Nous cherchons établir une équation d'état réaliste à partir de considérations théoriques. Dans cette partie, on définit des outils, appelés grandeurs thermoélastiques, permettant de mesurer expérimentalement les relations entre volume, pression et température, ou plus exactement comment le volume d'un système évolue en fonction de ses propriétés mécaniques (pression) et thermique (température).

a- Coefficient de compressibilité isotherme

Le coefficient de compressibilité isotherme, mesurable expérimentalement, quantifie l'augmentation relative de volume du système sous l'effet d'une variation de pression à température constante :

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

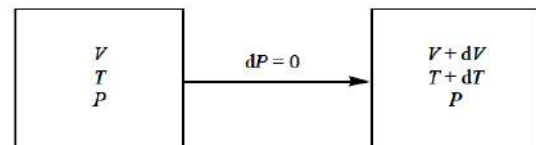


C'est une grandeur toujours positive, c'est-à-dire qu'une augmentation de pression à température constante induit toujours une diminution de volume (attention au signe négatif !). Il s'exprime en Pa^{-1} . Dans le cas général, k_T dépend de T et P .

b- Coefficient de dilatation isobare

Le coefficient de dilatation isobare, mesurable expérimentalement, quantifie l'augmentation relative de volume du système sous l'effet d'une variation de température à pression constante :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$



Le coefficient de dilatation isobare est une grandeur toujours positive : une augmentation de température à pression constante induit toujours une augmentation de volume. Il s'exprime en K^{-1} . Dans le cas général, α dépend de T et P .

La détermination de α se fait tout simplement en mesurant le volume de départ V et la variation de volume dV sous l'effet d'une variation de température dT imposée et parfaitement connue, le tout étant maintenu à pression constante.

c- Équation d'état expérimentale d'un fluide.

À partir des valeurs de α et k_T , on peut envisager de trouver une équation d'état expérimentale. La variation élémentaire de volume d'un système fluide di-variant quelconque est donnée par :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

En introduisant les coefficients thermoélastiques grâce à α et k_T , on obtient :

$$dV = \alpha V dT - k_T V dP$$

Cette équation d'état est bien expérimentale, car α et k_T sont des paramètres expérimentaux. Bien entendu, il est rare que les coefficients thermoélastiques soient connus sur une large gamme de températures et de pressions. En conséquence, nous avons généralement $\alpha(T, P)$ et $k_T(T, P)$ sur un domaine limité de températures et de pressions, ce qui donne accès à une équation d'état valable uniquement dans ce domaine.

Telle qu'elle est présentée, cette équation ne relie pas directement V à T et P mais seulement leurs variations relatives. Afin d'obtenir l'expression $V(T, P)$, il faut intégrer cette relation, connaissant $\alpha(T, P)$ et $k_T(T, P)$.

d- Coefficients thermoélastiques du gaz parfait.

Dans le cas du gaz parfait, on sait que :

$$PV = nRT \Rightarrow V(T, P) = \frac{nRT}{P}$$

On en déduit les valeurs de $\alpha(T, P)$ et $k_T(T, P)$ en calculant les dérivées partielles. D'une part :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{nRT}{P} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{T}}$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{nRT}{P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{nRT}{P^2} = -\frac{1}{P} \Rightarrow \boxed{k_T = \frac{1}{P}}$$

Pour des fluides réels, on ne connaît pas l'équation d'état, mais on peut mesurer les coefficients thermoélastiques. Donc, l'opération inverse, nous permettra de retrouver l'équation d'état à partir de ces coefficients.

e- Cas des phases condensées.

Si on considère un fluide condensé, c'est-à-dire un liquide, nous allons constater que les coefficients thermoélastiques sont quasiment nuls :

$$\alpha \approx 0 \quad \text{et} \quad k_T \approx 0$$

Ceci reflète le fait que les liquides sont extrêmement peu compressibles. L'équation d'état se réduit alors à

$$dV = 0 \Rightarrow V = Cte$$

Néanmoins, à pression élevée, il finit par y avoir des contractions notables, et des équations d'état, donnant les variations de V en fonction de P et T , ont été établies. Pour ce qui est des solides, on peut procéder de même que pour les fluides, mais il est fréquent que la pression et le volume soient remplacés par la déformation et la contrainte appliquée. On peut encore mesurer les coefficients thermoélastiques et en déduire une équation d'état. On remarque cependant que, pour des pressions modérées, l'état solide se comporte comme l'état liquide : il est très peu déformable, et $V = Cte$.

Pour des pressions plus élevées, des déformations notables peuvent être observées. C'est le cas pour l'intérieur du globe terrestre par exemple : les pressions très élevées s'accompagnent de variations importantes de la masse volumique, donc du volume pour une quantité de matière donnée.

III- Les fluides réels

Lorsque la température est trop basse ou la pression trop haute, il n'est plus possible d'approcher le comportement d'un gaz réel par le modèle des gaz parfaits, qui devient beaucoup trop imprécis. Dans ces conditions, le modèle du gaz parfait est incapable d'interpréter certains faits expérimentaux : il y a un écart à la loi de Boyle et Mariotte, où on constate que les isothermes sont loin d'être celles prévues par le modèle du gaz parfait.

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire les fluides réels de façon plus fidèle que le modèle des gaz parfaits. En tout, plus d'une cinquantaine d'équations d'état ont été proposées. Il n'en existe aucune qui soit générale, c'est-à-dire qui permette de décrire le comportement de tous les fluides réels dans toute la gamme de pression. Chacune d'entre elles décrit le comportement de certains types de fluides dans un certain domaine de pression.

Gaz de Van der Waals

Les équations d'état décrivant les gaz réels partent de l'équation d'état du gaz parfait, et introduisent des termes correctifs, destinés à donner des approximations du modèle des gaz parfaits à l'échelle atomique. Le modèle proposé par *Van der Waals* présente l'avantage d'être à la fois simple et réaliste pour toute une famille de gaz, appelés gaz de Van der Waals.

Les termes correctifs ajoutés à ce modèle sont les suivants :

➔ **Le covolume** : lié à l'introduction d'un terme répulsif. Dans le modèle du gaz parfait, les particules sont supposées ponctuelles, c'est-à-dire qu'elles ont un volume nul. Cela se traduit par le fait que, si on comprime un gaz parfait à température constante, jusqu'à une pression très grande, le volume molaire tend vers une valeur nulle :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \xrightarrow{P \rightarrow \infty} 0$$

Or, les particules d'un gaz réel ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. Lors d'une compression, il arrive un moment où les particules sont en contact (état condensé), et toute diminution de volume supplémentaire devient impossible. En clair, pour un gaz réel, on doit avoir une limite finie au volume molaire :

$$V_m = \frac{V}{n} \xrightarrow{P \rightarrow \infty} b$$

Le paramètre b s'interprète donc comme le volume molaire minimal du fluide, qui correspond à la place qu'occupe une mole des particules elles-mêmes. On l'appelle le *covolume*. La limite précédente peut encore s'écrire :

$$V_m - b \xrightarrow{P \rightarrow \infty} 0$$

Ce qui suggère de remplacer le terme V_m par $V_m - b$ dans l'équation des gaz parfaits, pour prendre en compte le volume des particules. On arrive alors à l'équation d'état :

$$P (V_m - b) = RT \quad \xleftrightarrow[V_m = \frac{V}{n}]{} P (V - nb) = nRT$$

Cette équation peut s'interpréter de façon légèrement différente. Prenons une particule quelconque de gaz dans l'enceinte de volume V . Si le gaz est parfait, les particules sont ponctuelles, et n'occupent en elles-mêmes aucune fraction du volume. La particule étudiée peut alors accéder à la totalité du volume V de l'enceinte. Ici, en revanche, les autres particules occupent une place égale à nb ; le volume accessible à la

particule étudiée n'est plus l'enceinte totale, mais le volume $(V - nb)$. Ceci revient à prendre en compte qu'une particule donnée ne peut se trouver sur une position déjà occupée par une autre particule. Si les deux particules se rapprochent trop, des forces répulsives (entre nuages électroniques, voire entre noyaux) vont devenir très importantes.

Le covolume est une modélisation des interactions répulsives entre molécules à très courte distance

➔ **La pression moléculaire** : introduction d'un terme attractif.

A l'instar du gaz parfait, celui-ci est composé de particules sans interactions entre elles. La pression engendrée par le gaz prend donc uniquement en compte les effets du déplacement des particules. Ce terme est qualifié de pression cinétique P_c et est donné par :

$$P_c = \frac{nRT}{(V - nb)}$$

En réalité, les particules du fluide sont en interaction les unes avec les autres. Sauf cas très particuliers, ces interactions sont des interactions de Van der Waals (interactions électriques de faible intensité entre atomes, molécules). Elles sont attractives, ce qui signifie qu'une particule est attirée par les particules qui l'entourent. En définitive, les interactions attractives de Van der Waals tendent à diminuer la pression que le fluide exerce sur les parois. La pression d'un fluide réel peut donc s'écrire sous la forme :

$$P = P_c - P_m \text{ avec } P_m > 0$$

Le terme P_m , appelé pression moléculaire ou pression interne du gaz, modélise les interactions attractives de type Van der Waals entre molécules.

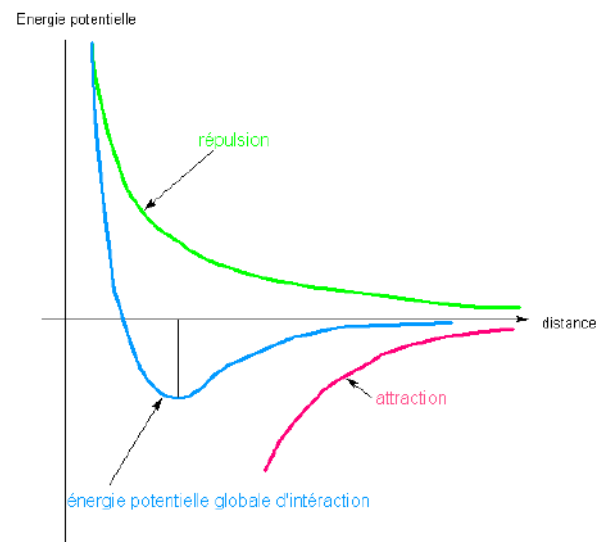
Dans le cas des gaz à pression modérée, $P_m \ll P_c$, et de ce fait, la pression réelle du gaz est quasiment sa pression cinétique $P \approx P_c$. En effet, les particules de gaz sont relativement éloignées les unes des autres, et l'intensité des forces de Van der Waals diminue très vite avec la distance ($1/r^7$); on peut donc les négliger.

Dans le cas des fluides condensés comme les liquides, les interactions de Van der Waals sont importantes car les particules sont proches les unes des autres. Les deux termes P_m et P_c sont du même ordre de grandeur. Sous la pression atmosphérique, on a typiquement $P_m \approx P_c \approx 10^3 \text{ bar}$. La pression cinétique l'emporte généralement, de sorte que $P = P_c - P_m \approx 1 \text{ bar}$.

➔ **Équation d'état de Van der Waals** : Van der Waals a montré que, pour de nombreux gaz, la pression moléculaire varie de façon inversement proportionnelle au carré du volume molaire :

$$P_m = \frac{a}{V_m^2} = \frac{a n^2}{V^2}$$

Les interactions attractives peuvent donc être prises en compte en introduisant la pression moléculaire pendant que le covolume tiendra compte des interactions répulsives, générant ainsi une énergie potentielle globale d'interaction tel que le montre la figure à droite. Dans ces conditions nous avons l'équation d'état d'un gaz réel (modèle de Van der Waals)



$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \iff \left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Les paramètres a et b sont caractéristiques du fluide étudié, et sont tabulés pour un certain nombre de substances. Comme on l'a vu précédemment, le modèle du gaz parfait interprète bien le comportement des gaz à basse pression. L'équation d'état de Van der Waals doit donc tendre vers l'équation d'état des gaz parfaits lorsque $P \rightarrow 0$.

D'une part, lorsque la pression devient faible, c'est que la densité de particules devient petite, autrement dit, le nombre de particules par unité de volume est faible, ce qui correspond à V_m grand. Dans ce cas, le volume molaire des particules elles-mêmes devient négligeable devant le volume molaire du système, soit $V_m - b \approx V_m$. D'autre part, le terme $\frac{a}{V_m^2}$ devient très petit devant la pression cinétique. On retrouve alors

$$PV_m = RT$$

IV- Mélanges de gaz parfaits

Nous venons de voir que, dans un gaz parfait, chaque molécule se comportait indépendamment des autres. Cette propriété sera naturellement conservée dans un mélange de gaz parfaits. C'est pourquoi un mélange de gaz parfaits est lui-même un gaz parfait. On peut alors définir une pression partielle pour chaque gaz :

Dans un mélange de n gaz parfaits, la pression partielle p_i du gaz i est la pression qu'il exercerait sur les parois du récipient, s'il était seul à occuper la totalité du volume V , à la même température T .

En notant n_i le nombre de moles du gaz i :

$$p_i = \frac{n_i R T}{V}$$

Loi de Dalton :

La pression totale du mélange est la somme des pressions partielles. En effet :

$$PV = \left(\sum_{i=1}^n n_i\right) RT = \sum_{i=1}^n n_i RT = \sum_{i=1}^n (p_i V) = \sum_{i=1}^n (p_i) V$$

$$P = \sum_{i=1}^n p_i$$

Par ailleurs, la pression partielle du gaz i est déterminée par la connaissance de sa fraction molaire

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

et de la pression totale :

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = n_i \frac{P}{N} = x_i P$$

Enfin, si l'on utilise l'expression faisant intervenir la masse de gaz au lieu du nombre de moles, la masse molaire moyenne du mélange a pour expression :

$$M = \frac{m}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{M_i n_i}{n} = \sum_{i=1}^n x_i M_i$$

Remarques :

- L'air peut être assimilé à un mélange de 4/5 de moles d'azote (N_2) et de 1/5 de moles d'oxygène (O_2). Dans les conditions de température et de pression ambiante, il peut être considéré comme un gaz parfait, de *masse molaire moyenne* $M_{air} = 0,8 \cdot 28 + 0,2 \cdot 32 = 29 \text{ g/mol}$
- La notion de pression partielle n'a de sens que pour un mélange de gaz parfaits. Elle n'est pas définie si cette hypothèse n'est pas satisfaite.
- Un mélange de gaz parfaits étant lui-même un gaz parfait, on l'assimilera à un système simple bien que ce ne soit pas un corps pur, pourvu que le mélange soit homogène.

V- Bibliographie

- *Thermodynamique MPSI, PCSI, PTSI ; 1ERE ANNEE*, **Jean-marie Brébec**, Hachette Education, 2011
- *Éléments de thermodynamique et thermique*, **Frédéric Doumenc**, Université Paris VI, Paris, 2008
- *Thermodynamique, bases et applications* - **Jean-Noël Foussard** et **Edmond Julien**, éd. Dunod, Paris 2005
- *Thermodynamique, fondements et applications* - **José-Philippe Pérez**, éd. Dunod, Paris 2001
- *Thermodynamique MPSI PCSI PTSI*, **Paul Roux et Jean-Robert Seigne**, éd. Ellipses, 2000
- *Thermodynamique* - **Michel Hulin, Nicole Hulin et Madeleine Veyssié**, éd. Dunod, Paris 1994
- *Advanced engineering thermodynamics* - **Adrian Bejan**, éd. J. Wiley, New York 1997
- *Thermodynamique et énergétique* – **Lucien Borel**, éd. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 1991.