



## 1 Systèmes thermodynamiques.

### 1.) Définitions

**Système** (auquel on s'intéresse) : portion de matière contenue à l'intérieur d'une surface fermée (réelle ou fictive) appelée **surface de contrôle**.

**Milieu extérieur** : Matière située à l'extérieur de cette surface.

**Système ouvert** : Système qui peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

ex: eau dans casserole

**Système fermé** : Système qui ne peut échanger que de l'énergie avec le milieu extérieur (pas de matière).

ex: cocotte minute (on ne bloque souppre)

**Système isolé** : Système qui ne peut échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

ex: thermos.

### 2.) Les niveaux d'observation

**Thermodynamique classique** : Etudie les systèmes à l'échelle macroscopique à partir de leurs propriétés extérieures, sans regarder la composition interne.

**Thermodynamique statistique** : Etudie les systèmes à l'échelle microscopique à partir du comportement des molécules qui le constituent.

ex: 3g d'eau liquide

Chaque molec est définie par 3 coord. d'espace et 3 composantes de vitesse

$$M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Qté matière: } n = \frac{m}{M} = \frac{3}{18} = \frac{1}{6} \text{ mol}$$

$$\text{Nb de molec: } N = n \times N_A = \frac{1}{6} \times 6 \times 10^{23} = 10^{23}$$

$$\text{Nb. total de données: } 6 \times 10^{23}$$

**Théorie cinétique des gaz** : Fait le lien entre les aspects **macroscopiques**, donnés par les variables d'état, et **microscopiques** donnés par le mouvement individuel des molécules => **Echelle mésoscopique** (=intermédiaire).

**Masse volumique** :  $\rho = \frac{m}{V}$  - kg : masse total syst  
- V : V total syst  
notée souvent  $\rho$ .  
kg · V<sup>-3</sup>  
valeur moyenne du syst.

à l'échelle mésoscopique

$$e(M) = \frac{dm}{dV} \quad dV: \text{volume élémentaire entourant le pt } M, \text{ contient } 10^6 \text{ molec.}$$

**II Variables d'état:** ~~FFF~~

**1.) Définition**

**Variable d'état** : Grandeur physique dont la donnée définit l'état du système au niveau macroscopique.

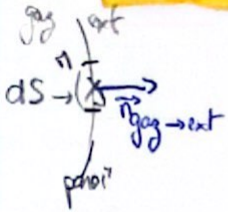
ex: syst: [n moles de gaz] → Volume V, Température T, Pression P

**Variables d'état indépendantes** : Nombre de variables nécessaires et suffisantes pour décrire l'état du système.

↳ dépend du pb posé et de la nature du syst.

La **pression d'un fluide** est la force par unité de surface que le fluide exerce sur une paroi suivant sa normale.

$$P(M) = \frac{dF}{dS}$$



$$d\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{ext}} = P(M) dS \vec{n}_{\text{gaz} \rightarrow \text{ext}}$$

$$\hookrightarrow P(M) = \frac{\|d\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{ext}}\|}{dS} \frac{N}{m^2}$$

Pascal:  $P = Nm^{-2}$

fluide = liquide ou gaz.

La pression est due au choc des particules sur les parois. Elle dépend du nombre de chocs et de la vitesse des particules. **Unités** : 1 bar =  $10^5$  Pa    1 atm = 101 325 Pa    1 torr = 133,32 Pa  
Les pressions habituelles sont de l'ordre du bar.

La **température** est une grandeur qui tend à prendre même valeur pour tous les systèmes en **contact thermique**.

**Echelle Celsius** :  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$

**parois** : non calorifugées = diathermanes (calorifugées = adiabatiques)

**Grandeur additive** : on peut la sommer sur les différentes parties d'un système.

**Variable extensive** : Grandeur proportionnelle à la quantité de matière du système. **Grandeur additive**  
**Variable intensive** : Grandeur qui n'est pas proportionnelle à la quantité de matière du système. **Grandeur non additive, définie en tout point du système.**

On juxtapose deux systèmes identiques de gaz homogène, et on retire la paroi.

EI	n moles P, V, T Masse m	n moles P, V, T Masse m
----	-------------------------------	-------------------------------

EI	2n moles, masse 2m P, volume 2V, T.
----	--

intensives: P, T  
extensives: n, m, V.

**Volume massique** :  $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$   
 $m^3 \cdot kg^{-1}$

**Volume molaire** :  $V_m = \frac{V}{n}$   
 $m^3 \cdot mol^{-1}$

intensive.

$V_m = \frac{V}{n} = \frac{m \cdot v}{n} = v \cdot M \Rightarrow V_m = v \cdot M$

$dN$ : nb de particules contenue ds le volume  $dV$

## 2.) Equilibre thermodynamique

Densité particulaire:  $n^* = \frac{dN}{dV}$  Nombre de particules par unité de volume.

intensive  $\rightarrow n^* = \frac{N}{V}$   $\leftarrow$  moyenne sur tt le syst.



Tout système constitué de  $N$  molécules identiques enfermées dans un récipient immobile et isolé du milieu extérieur, tend vers un état d'équilibre interne où ses grandeurs Densité moléculaire  $n^*$ , Pression, Température sont **uniformes** (identiques en tout point) et **stationnaires** (indépendantes du temps). Le système est homogène.

Un système est en **équilibre thermodynamique** s'il y a **équilibre mécanique, chimique et thermique**:

- **équilibre interne**: équilibre des différentes parties du système entre elles. Les variables d'état sont **stationnaires** et les variables d'état intensives ( $P, T, n^*$ ) sont **uniformes**.

- **équilibre du système avec le milieu extérieur**:

Equilibre mécanique:  $P = P_{ext}$

Equilibre thermique:  $T = T_{ext}$

Equilibre chimique: Pas de réaction.

syst: } paroi mobile, ds une conduite de masse  $m$  ?

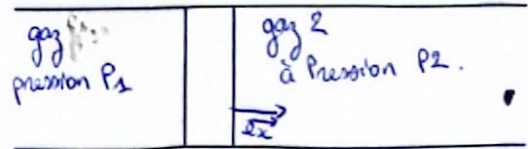
ref: terrasse galiléen

forces:  $\vec{F}_{\text{gaz}1 \rightarrow \text{paroi}} = \int \vec{n}_i dS \vec{n}_{\text{gaz}1 \rightarrow \text{paroi}}$   
 $= P_1 S \vec{n}_{\text{gaz}1 \rightarrow \text{paroi}}$   $\leftarrow$  si  $P_1$  uniforme, paroi plane.

$\vec{F}_{\text{gaz}2 \rightarrow \text{paroi}} = P_2 S \vec{n}_{\text{gaz}2 \rightarrow \text{paroi}}$

$\vec{P} = m\vec{g}$

$\vec{R}_N$   $\vec{F}_{\text{frottement}}$



À l'équilibre:  $\Sigma \vec{F} = \vec{0}$

sur  $\vec{e}_x$ :  $0 = P_1 S - P_2 S + F_{\text{frott}}$

En l'absence de frottements:  $P_1 = P_2$

cf TD pour autres cas.

3.) Equation d'état

a) Définition

- **Phase d'un système** : partie homogène du système, telle que les paramètres intensifs aient même valeur en tout point : concentration, pression, température...
  - **Système monophasé** : système ne comportant qu'une seule phase. *ex: eau/vin.*
  - **Système polyphasé** : système comportant plusieurs phases. *ex: eau/huile*
- Equation d'état : Relation liant les variables d'état relatives à une phase du système.

Syst:  $\{ n \text{ mols de gaz } \} \text{ fermé: } n = \text{cte.} \Rightarrow P = g(V, T) \text{ ou } V = h(P, T) \text{ ou } T = f(P, V) \leftarrow \text{en fct de...}$

$P, V, T$  sont liés par l'éq. d'état.

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

b) Cas du gaz parfait

Equation d'état des gaz parfaits :  $PV = nRT$  où  $R$  est la constante molaire des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Exemple : Gaz dans les C.N.T.P (conditions normales de température et de pression).

$T = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$ ;  $P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

G.P:  $PV = nRT \Rightarrow P \frac{V}{n} = RT$

ou  $V_m = \frac{V}{n}$ , volume molaire :  $PV_m = RT$

$\Rightarrow V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times 273,15}{101325}$

$V_m = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$  (chimie)  
 $= 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

(à  $T = 20^\circ\text{C}$  : condit° habituelle de  $T, P$ )  
 $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n \times N_A}{n \times V_m} = \frac{N_A}{V_m}$

donc  $n^* = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^{-3}}$

$n^* = 27 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  ← nb de particules par unité de volume.

pour l'air:  $\rho = \frac{M}{V} = \frac{29 \cdot 10^{-3}}{22,4 \cdot 10^{-3}} = 1,29 \text{ kg.m}^{-3}$ .

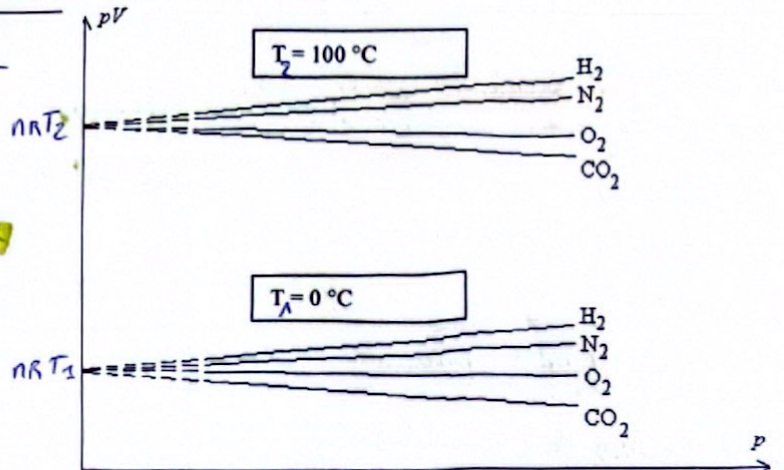
Expérimentalement : Quand  $P \rightarrow 0$ ,  $PV_m \rightarrow \text{Cte}$  indépendante de la nature du gaz et proportionnelle à la température

$\forall \text{ gaz } \lim_{P \rightarrow 0} (PV_m) = RT$  ou  $\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = nRT$

Tout gaz se comporte comme un gaz parfait quand  $P \rightarrow 0$

Gaz parfait: gaz pour lequel il n'existe aucune interaction entre particules.

→ distances entre particules  $\gg$  taille particule



Définition La température absolue  $T$  d'un corps est définie à partir de son équilibre thermique avec un gaz parfait quelconque, de pression  $P$  et de volume molaire  $V_m$ .

$T = \frac{PV_m}{R}$  pour un gaz parfait.

Exemple : Pour  $\text{O}_2$ : Gaz Parfait à  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ bar}$

Gaz de Van der Waals pour  $P > 20 \text{ bars}$ :  $(P + n^2 \frac{a}{V^2}) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$  où  $a, b$  sont des constantes.

modèle expérimental qui permet de mieux rep. un gaz qd look pas parfait. (eq° donnée pas à connaître)

c) Phase condensée (= liquide ou solide)

L'équation d'état d'une phase condensée indilatable et incompressible est  $V = \text{Constante}$ .

Syst:  $\{n \text{ moles de phase condensée}\}$  fermé  
 $n = \text{cste}$

Eq d'état:  $f(P, V, T) = 0$

$\Rightarrow V = g(P, T)$

Incompressible:  $V$  indep. de  $P$ . + à supposer nous n.

Indilatable:  $V$  indep de  $T$  + + +

$\Rightarrow V = \text{cste}$ .

Rq: en général: si  $P \uparrow, V \downarrow$   
 et si  $T \uparrow, V \uparrow$

ex: eau liquide:  $\rho = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  +  $\rho = 1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$ )

Volume molaire:  $V_n = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \times \frac{m}{n}$   
 donc  $V_m = \frac{M}{\rho}$  +  $M: V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Nb de moléc. par unité de Volume:

$n^* = \frac{N}{V} = \frac{nM}{Vn} = \left(\frac{N}{V}\right) \times \frac{M}{n} = \frac{cM_n}{V_m}$

$n^* = 3,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

Les liquides sont 1000 x + dense que les gaz.

III Energie interne et capacité thermique

1.) Définitions

Energie interne  $U(T, V)$   $U$  est une fonction d'état extensive et additive.  $U = E_{\text{micro}} + E_{\text{pot}}$

$E_{\text{micro}}$  est l'énergie cinétique microscopique, d'agitation thermique.

$E_{\text{pot}}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre molécules.

Energie interne molaire

$U_m = \frac{U}{n}$  +  $J \cdot \text{mol}^{-1}$  (int) mol(ant)

Energie interne massique

$u = \frac{U}{m}$  +  $J \cdot \text{kg}^{-1}$

Syst:  $\{n \text{ moles d'un corps qq}\}$  fermé.

$U$  fct d'état = fct des variables d'état

$\hookrightarrow U(P, V, T)$

$\exists$  eq. d'état  $f(P, V, T) = 0 \Rightarrow P = g(V, T)$

donc  $U(V, T)$ .

$E_{\text{micro}}(T)$  et  $E_{\text{pot}}(V)$

Rq:  $U$  fonction de 2 variables.

$(T, V) \rightarrow (T+dT, V+dV)$  + différentielle totale de  $U$ .

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$  + variation infinitésimale de  $U$

qd  $T, U$  varient en  $\Delta t$  temps:

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ : dérivée partielle de  $U/T$ ,  $V$  suppose est

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ :  $T_{\text{cst}}$

extensive: proportionnelle à la qte de matière du syst  
additive: on la somme sur les  $\neq$  parties du syst.

**Capacité thermique (ou calorifique) à volume constant :**

Pour un système fermé quelconque,  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  — extensive (J) — intensive (K)  $\Rightarrow C_V$  : extensive en  $J \cdot K^{-1}$

Pour un système homogène, on lui associe les grandeurs intensives :

**Capacité calorifique molaire à volume constant**

$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$  — ext  
int  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  — ext

**Capacité calorifique massique à volume constant**

$c_V = \frac{C_V}{m}$   
int  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \frac{m c_V}{n} = M c_V$

$\rightarrow C_{V,m} = M c_V$  —  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$   
—  $K^{-1} \cdot mol^{-1}$  —  $kg \cdot mol^{-1}$

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  : dérivée partielle de U/T, V constant.

**2.) Gaz parfait**

a) Cas du gaz parfait monoatomique

**Gaz monoatomique** : constitué d'atomes du même type. — gaz rare, 18<sup>e</sup> col.

**Gaz parfait** : Les dimensions des particules (atomes ou molécules) sont faibles devant les distances qui les séparent, les particules sont considérées comme ponctuelles. Il n'y a pas d'interaction à distance, **uniquement des chocs contre les parois du récipient**. On néglige le poids des particules.

**Résultat expérimental** : L'énergie cinétique moyenne des particules dans un gaz est proportionnelle à la température (qu'on appelle température cinétique) : C'est le phénomène d'agitation thermique.

On suppose que la distribution des vitesses est :

- **homogène** : la distribution des vitesses est **identique en tout point**.
- **isotrope** : toutes les directions des vitesses sont équiprobables. — identique ds tt. les directions.

**Définition** : **Vitesse quadratique moyenne** :  $u^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$  où N est le nombre de particules du système.

**demo** : Pour un atome :  $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  où  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$  est la constante de Boltzmann

d'où  $u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Pour un gaz parfait monoatomique : Energie interne  $U = \frac{3}{2} nRT$   $C_V = \frac{3}{2} nR$

**demo** : gaz parfait : pas d' $E_p$  d'interaction.

**sysr** : { n moles de G.P. monoatomique } fermé.

lors Energie interne :  $U = E_{cm} + E_{pot} = 0$

$= \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$   
 $= \frac{1}{2} m^* \sum_i v_i^2$   $m_i = m^*$  masse d'atome  
car tt les atomes sont identiques

$n (u^*)^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2$   
 $\Rightarrow U = \frac{1}{2} m^* \times (u^*)^2 N$

$U = \frac{N m^*}{2} (u^*)^2$

D  $U = N \langle E_c \rangle$  où N : nb d'atomes ds le syst  
 $\langle E_c \rangle$  : pour 1 atome.

or  $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m^* (u^*)^2 = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}$  à demo

suite —→

$\alpha \pi = \sigma_a m^* \Rightarrow m^* = \frac{h}{\sigma_a}$

$\Rightarrow u^* = \sqrt{\frac{3k_B T \sigma_a^2}{h}}$

$\Rightarrow u^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$R = k_B \sigma_a^2$  cste des gaz parfait  
 AM: 8,314 J.k<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

$\circ \rightarrow U = M \langle E_c \rangle$

$= N \times \frac{3}{2} k_B T$  où  $M = n \times \sigma_a^2$

$= n \sigma_a^2 \times \frac{3}{2} k_B T$

$= \frac{3}{2} n \sigma_a^2 k_B T$

$U = \frac{3}{2} n R T$

Capacité thermique à volume cst:

$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{dU}{dT}$  car U ne dépend que de T.

$\Rightarrow C_v = \frac{3}{2} n R$  car pour un syst fermé, n = cst.

**b) Gaz parfait polyatomique**

**Première loi de Joule U = f(T) \*\*\***

exp: Exemple : gaz diatomique H<sub>2</sub>

Pour T < T<sub>rotation</sub> où T<sub>rotation</sub> = 60 K,

$U = \frac{3}{2} n R T$   $C_v = \frac{3}{2} n R$

Pour T<sub>rotation</sub> < T < T<sub>vibration</sub> où T<sub>vibration</sub> = 7000 K,

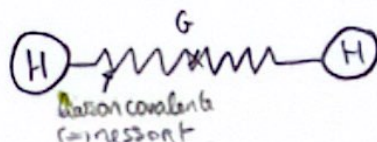
$U = \frac{5}{2} n R T$   $C_v = \frac{5}{2} n R$   $\leftarrow + n R T$

pour T > T<sub>vibration</sub>

$U = \frac{7}{2} n R T$   $C_v = \frac{7}{2} n R$   $\leftarrow + n R T$

énergie interne:  $U = E_{cmico} + E_{int}$

G.P:  $E_{int} = 0 \Rightarrow U = E_{cmico}$



$U = E_{cmico}$

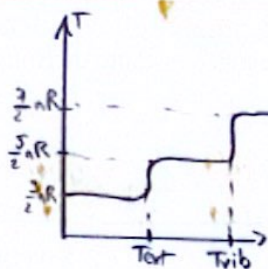
$= E_{translation} + E_{rotation} + E_{vibration/6}$   
de G autour des

donc  $U = \frac{3}{2} n R T + n R T + n R T$   
pour T > T<sub>rot</sub> pour T > T<sub>trib</sub>

$E_{cmico}(T)$  donc  $U(T)$ .

or  $C_v = \frac{dU}{dT}$

$C_v = \frac{3}{2} n R + n R + n R$   
pour T > T<sub>rot</sub> pour T > T<sub>trib</sub>



$C_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_v dT$

$\Rightarrow \int dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$

Supp: C<sub>v</sub> est sur l'intervalle de T considérée.

$\Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1)$

donc  $\Delta U = C_v \Delta T$ .

Pour les G.P. polyatomiques, on utilise, de façon abusive l'expression de u\* obtenue par les G.P. monoat.

AM: H<sub>2</sub>(g):  $M_{H_2} = 2g.mol^{-1}$  T=300K

$u_{H_2}^* = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 300}{2 \times 10^{-3}}} = 1,9 \cdot 10^3 m.s^{-1}$

O<sub>2</sub>(g):  $M_{O_2} = 16g.mol^{-1}$

$u_{O_2}^* = 483,6 m.s^{-1}$

$u_{H_2}^* > u_{O_2}^*$  car H<sub>2</sub> + petite.

Pour un gaz parfait:  $U(T)$  et  $C_v = \frac{dU}{dT}$  donc  $\Delta U = C_v \Delta T$  si  $C_v$  est indépendant de T

**3.) Les phases condensées : solides et liquides.**

L'énergie interne dépend a priori des variables d'état: U(P,V,T).

P, V et T sont liées par une équation d'état donc U(T,V).

Pour une phase condensée **indilatable et incompressible**, V = cste, donc U(T) et  $C_v = \frac{dU}{dT}$

$\leftarrow V = cste$



donc  $\Delta U = C_v \Delta T$  si  $C_v$  est indépendant de  $T$

Exemple : eau liquide dans les conditions usuelles :  $c_v = 4.18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

La calorie (1cal=4,18J) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1g d'eau.

IV Corps pur diphasé en équilibre

1.) Diagramme (P,T)

Un corps pur peut exister sous des états physiques différents :

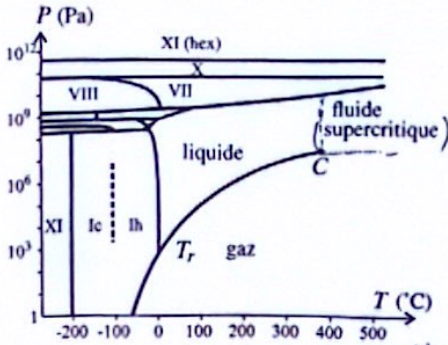
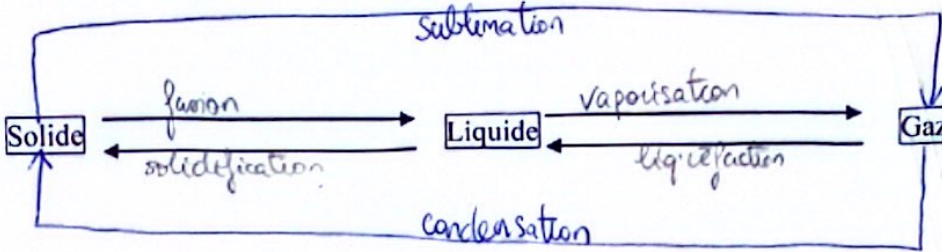


Figure 21.10 - Diagramme de phases (P,T) de l'eau. Chaque chiffre romain correspond à une variété allotropique de la glace.

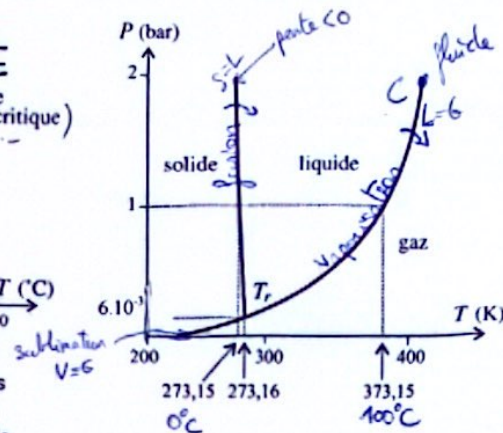


Figure 21.12 - Diagramme de phases de l'eau.

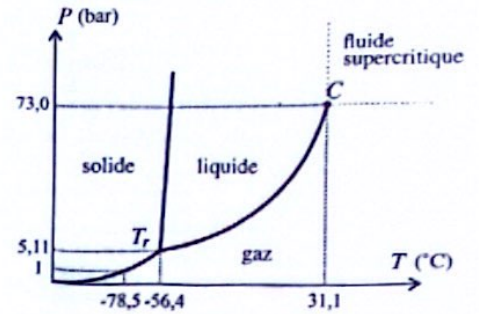


Figure 21.13 - Diagramme de phases du dioxyde de carbone.

Point triple :  $T_r$  : point où coexistent les 3 phases

Point triple de l'eau : précis comme ref pour l'échelle Kelvin

Point critique : au delà de ce point, on n'a plus de chgt d'état  $L=V$ , état fluide

}  $T_r \neq T_c$

Un corps pur à l'équilibre entre deux phases I et II (= système diphasé) est à la pression d'équilibre  $P_{I-II}(T)$ .

$m = m_I + m_{II}$  et  $n = n_I + n_{II}$

Titres molaires (ou massiques) :  $x_I = \frac{n_I}{n} = \frac{m_I}{m}$  et  $x_{II} = \frac{n_{II}}{n} = \frac{m_{II}}{m}$

Pour décrire totalement un système diphasé, il faut connaître T ou P, n ou m,  $x_I$  ou  $x_{II}$ .

synt :  $\{ n_I \text{ ds la phase I, } n_{II} \text{ ds la phase II} \}$

Expt diphasé : corps pur sous 2 phases cot en un point de courbe de chgt d'état (S-L, L-V ou S-V)

Si on fixe la température, P est fixée  $P_{I-II}(T)$  pression d'équilibre du syst diphasé

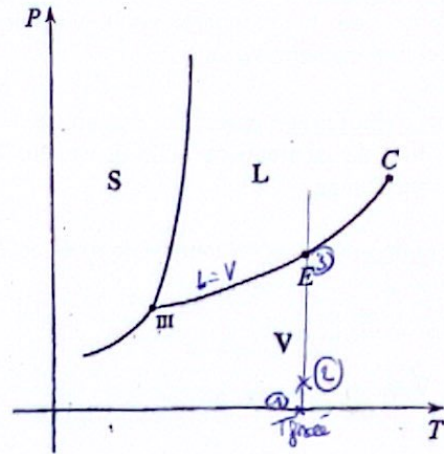
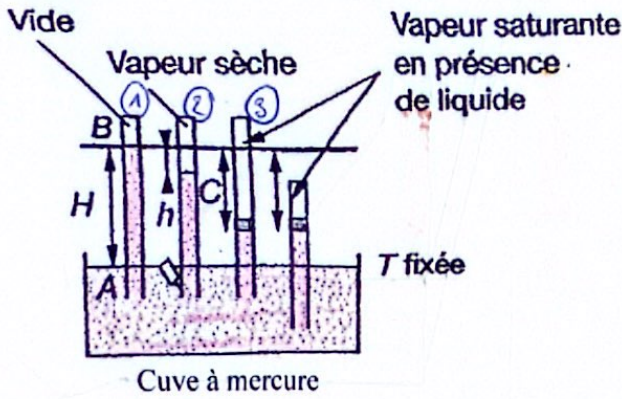
ex : mélange {eau(l), eau(s)} avec  $P_{atm}$  est à 0°C

Rq :  $x_I = \frac{n_I}{n} \times \frac{n}{n_I} = \frac{m_I}{m}$  où  $\begin{cases} m_I = n_I M_I \\ m = n_{II} M_{II} \end{cases}$  ou  $n_I$

de  $\bar{n}$  par  $x_{II}$  où  $m_{II} = n_{II} M_{II}$

$x_I$  et  $x_{II}$  sont aussi appelées fractions molaires  
 => Pour décrire totalement le syst diphasé, il faut P (ou T), m (ou n) et  $x_I$  (ou  $x_{II}$ )

Expérience de vaporisation de l'éther : équilibre liquide-vapeur



Pression de vapeur saturante  $P_{sat}$  : pression maximale que peut atteindre la vapeur à cette température.

1<sup>er</sup> tube: principe du baromètre (g Spc), H proportionnelle à  $P_{atm}$

2<sup>e</sup> tube: on injecte de l'éther ds le tube à essai avec une seringue, il se vaporise aussitôt: **Vapeur sèche** (uniquement éther(g) seul).

3<sup>e</sup> tube: on voit apparaître éther(l)

On est au point E, avec un mélange: éther(l) = éther(g)

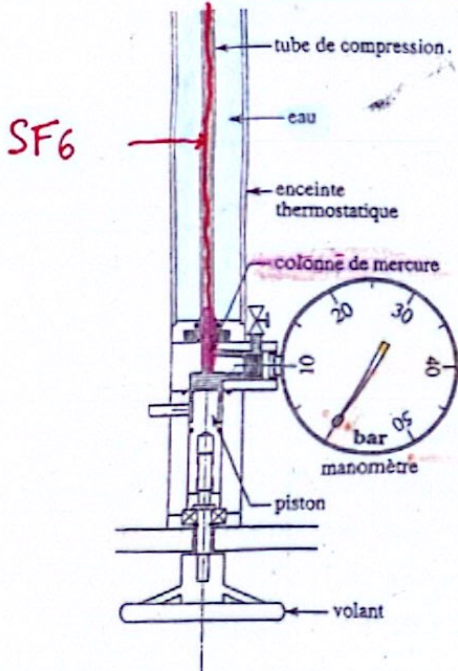
**Vapeur saturante**: gaz, en présence de liquide, à la pression  $P_{sat}$

Si on continue d'injecter de l'éther,  $P > P_{sat}$   
↳ uniquement du liquide

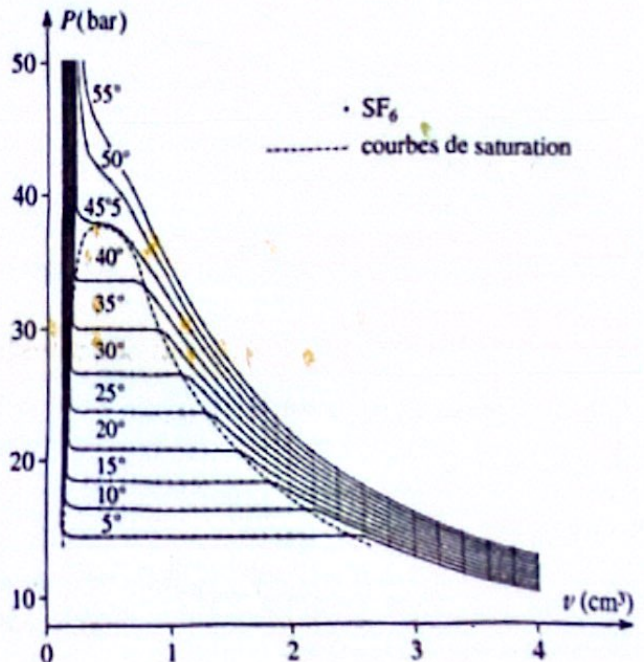
pression de vap. saturante.

**\***  
**\*** (2 def.) + principe.

2.) Diagramme de Clapeyron de l'équilibre liquide-vapeur



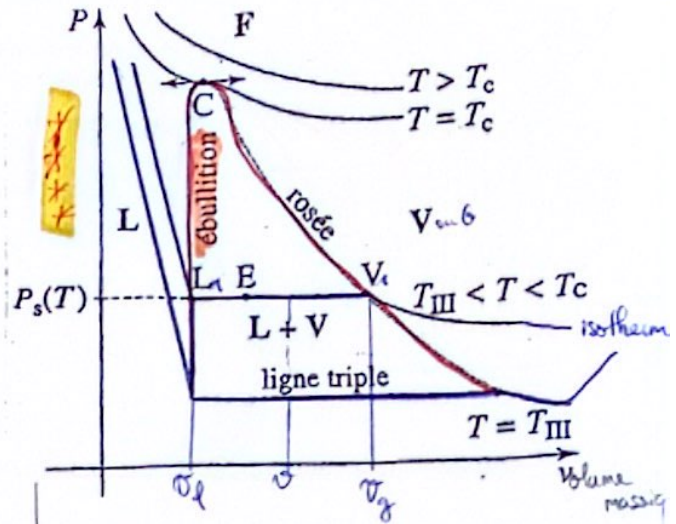
Vue détaillée du dispositif de compression et de l'enceinte thermostatique.



Courbe de rosée = ensemble des points  $V_1$  correspondant à l'apparition de la première goutte de liquide lors de la compression isotherme d'un gaz.

Courbe d'ébullition = ensemble des points  $L_1$  correspondant à l'apparition de la première bulle de vapeur lors de la détente isotherme d'un gaz.

Courbes de saturation = {courbes de rosée et d'ébullition}



Syst:  $n$  moles de  $SF_6$  fermé

on diminue le  $V$  de gaz, on mesure  $P$ .

$T_{III} < T < T_c$ : on comprime le gaz.

en  $V_1$ : apparition de la 1<sup>ère</sup> goutte de liquide  
( $V_1$  E courbe de rosée)

entre  $V_1$  et  $L_1$ : mélange L+V, la proportion de liquide  $\uparrow$   
le chgt d'état est aux  $P_{sat} = P_s(T)$  car si  $T$  fixe.

en  $L_1$ : disparition de la dernière bulle de gaz

$L_1$  E courbe d'ébullition (apparition de la 1<sup>ère</sup> bulle de gaz, qd on descend l'isotherme)

Après  $L_1$ : on comprime du liquide  $\rightarrow P \uparrow$  rapidement

Courbe de saturation = [courbe d'ébullition + rosée]

$T > T_c$ : domaine du fluide, pas de chgt d'état

$T < T_{III}$ : plus de phase liquide: équilibre S=6 hors programme.

pour tracer les isothermes:

expérimentalement  $\rightarrow T$  fixe, on fait  $\uparrow P$

$\rightarrow$  on trace une courbe en mesurant  $v$ .

Rq: diagramme de WATT.

**Système diphasé** au point E: mélange liquide-gaz à la pression d'équilibre  $P_{sat}(T)$ .

$$m = m_l + m_g \text{ et } n = n_l + n_g$$

**Titres molaires (ou massiques):**  $x_l = \frac{n_l}{n} = \frac{m_l}{m}$  et  $x_g = \frac{n_g}{n} = \frac{m_g}{m}$

**Théorème des moments:**  $x_l = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} = \frac{EV_1}{L_1V_1}$  et  $x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{L_1E}{L_1V_1}$  à démo (du à réviser avec démo)

Syst:  $\{n_g$  de la phase G,  $n_l$  de la phase L}

syst diphasé au point E

$$n = n_g + n_l, \quad x_g = \frac{n_g}{n}, \quad x_l = \frac{n_l}{n}$$

Si  $E = V_1$ : que de la vapeur (saturante)  $\rightarrow$  apparition 1<sup>ère</sup> goutte de L  
sur la courbe de rosée:  $x_g = 1, x_l = 0$

Si  $E = L_1$ : que des liquides (saturants)

sur la courbe d'ébullition:  $x_g = 0, x_l = 1$ .

Eq: Volume total

$$V = m_l v_l + m_g v_g \text{ or } x_l = \frac{m_l}{m} \rightarrow m_l = m x_l$$

$$x_l = \frac{n_l}{n} \rightarrow m_l = m x_l$$

$$\Rightarrow V = m x_l v_l + m x_g v_g$$

$$\Rightarrow \frac{V}{m} = x_l v_l + x_g v_g$$

$$\Rightarrow v = x_l v_l + x_g v_g \text{ or } x_l + x_g = 1 \Rightarrow x_l = 1 - x_g$$

$$\Rightarrow v = x_l v_l + (1 - x_l) v_g$$

$$\Rightarrow v - v_l = x_l (v_l - v_g)$$

$$\Rightarrow x_l = \frac{v - v_l}{v_l - v_g} = \frac{L_1 E}{L_1 V_1}$$

$\rightarrow$  on nomme les longueurs sur le graphique

$$\Rightarrow x_l = 1 - x_g = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} = \frac{v_g - v}{v_g - v_l} = \frac{EV_1}{L_1V_1}$$

Th. des moments

**Conclusion :** Application au stockage des fluides à la température ambiante  $T$

- Si  $T > T_c$ , la bouteille de gaz contient alors un fluide (supercritique) sous pression élevée.

Exemples :  $N_2$   $T_c = -147^\circ C$ .  $H_2$   $T_c = -240^\circ C$ .

- Si  $T < T_c$ , on stocke les fluides sous pression élevée, sous forme de mélange  $L=V$  pour gagner en encombrement.

Exemples :  $NH_3$   $T_c = 132^\circ C$ .  $Cl_2$   $T_c = 144^\circ C$ .

$T_{ambiante} > T_c$

En cas d'incendie,  $T \uparrow$ :  $T \rightarrow T'$

à volume massique constant (système fermé:  $n = \text{cte}$ ,  $n = \text{cte}$ )

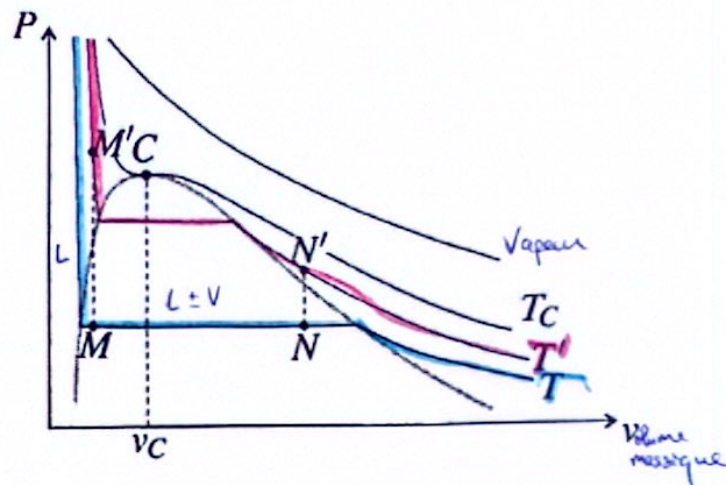
Si  $v < v_c$ :  $M \rightarrow M'$   
(L=V) (que de liquide)

$\Rightarrow \uparrow$  de  $P$  brutale

Le risque d'explosion

Si  $v > v_c$ :  $N \rightarrow N'$   
(L=V) (que de la vapeur)

$\Rightarrow \uparrow$  de  $P$  faible



$\Rightarrow$  on stocke les fluides à  $v > v_c$ .