

mini Manuel de Thermodynamique

Cours + Exercices

Jean-Noël Foussard

Maître de conférences à l'INSA de Toulouse

Stéphane Mathé

Professeur agrégé de chimie à l'INSA de Toulouse

2^e édition

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2009, 2018

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-078929-0

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Table des matières	III
1 Notions fondamentales	1
1.1 La thermodynamique	1
1.2 La notion de système	2
Définition	2
Les différents types de systèmes	3
Description de l'état d'un système	5
Homogénéité et hétérogénéité d'un système	9
1.3 Évolution d'un système	10
État de repos et état d'équilibre d'un système	10
La notion de transformation	11
1.4 Fonction d'état et grandeur de transformation	14
1.5 Les systèmes thermoélastiques physiques	16
Équations d'état	17
Les coefficients thermoélastiques	18
1.6 Le modèle du gaz parfait	18
Approche expérimentale du gaz parfait	19
Définition du gaz parfait	19
Mélange de gaz parfaits	21
Points clefs	26
Exercices	27
Solutions	29
2 Travail et chaleur	34
2.1 L'échange de travail avec l'extérieur	34
Les travaux mécaniques	35
Les autres travaux	39

2.2	L'échange de chaleur avec l'extérieur	40
	La notion de chaleur	40
	L'échange de chaleur	41
	Coefficients calorimétriques, capacités calorifiques	42
	La notion de source thermique	46
	Points clefs	47
	Exercices	48
	Solutions	49
3	Le premier principe	54
3.1	Le premier principe et l'énergie interne	54
	Énoncé du premier principe	55
	Premier principe et transformation ouverte	55
	Conséquence du premier principe	55
	L'énergie interne d'un système, fonction d'état	56
3.2	Application au gaz parfait	58
	La loi de Joule	59
	Conséquences pour le gaz parfait	60
	Points clefs	64
	Exercices	66
	Solutions	67
4	La fonction enthalpie	71
4.1	Cas des systèmes fermés	72
	Intérêt de la fonction enthalpie	72
	Cas d'un système thermoélastique physique homogène	72
	Cas particulier du gaz parfait	73
4.2	Introduction aux systèmes ouverts	76
	Bases de l'étude d'un écoulement	76
	Bilan de matière	76
	Le travail de transvasement	78
	Le bilan énergétique	79
	Cas particulier d'un système ouvert stationnaire	80
	La détente de Joule et Thomson	83
	Points clefs	87

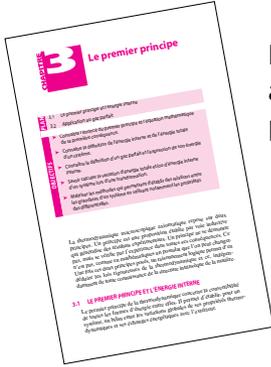
Exercices	88
Solutions	90
5 Le deuxième principe	92
5.1 Les insuffisances du premier principe	93
Transformation cyclique monotherme	93
La notion de qualité de l'énergie	94
Le niveau de transfert de la chaleur	94
5.2 Le deuxième principe	95
Relation de définition de l'entropie	95
Bilan entropique et deuxième principe	97
Bilan entropique des systèmes ouverts en régime stationnaire	98
Conséquences du deuxième principe	98
Spontanéité d'une transformation	100
5.3 Entropie et système thermoélastique	101
L'équation fondamentale de Gibbs	101
Entropie et variables d'état	101
Troisième principe et signification physique de l'entropie	103
5.4 Les fonctions dérivées de l'entropie	105
Énergie libre et enthalpie libre	107
Énergie libre par rapport à l'ambiance	107
Enthalpie libre par rapport à l'ambiance	108
Points clefs	110
Exercices	113
Solutions	114
6 Grandeurs de réaction	116
6.1 Notions préliminaires	116
La notion d'équation bilan	117
Conditions d'étude des échanges d'énergie	118
La notion d'avancement de réaction	119
Grandeurs de réaction	121
6.2 Enthalpie et énergie interne de réaction	123
Réactions isothermes et isobares	123
Enthalpie de réaction et température	124

Réactions isothermes et isochores	126
Relation entre les deux grandeurs de réaction	127
6.3 Détermination des grandeurs de réaction	129
La notion d'état standard	129
La notion d'enthalpie standard de formation	131
Combinaison de réactions, la loi de Hess	131
Points clefs	138
Exercices	143
Solutions	145
7 Thermodynamique du corps pur	150
7.1 Notions de base sur le corps pur	150
Changements d'état d'un corps pur	151
Le phénomène de vaporisation	153
Le phénomène de l'ébullition	156
Enthalpie libre molaire d'un corps pur	157
Entropie absolue d'un corps pur	159
7.2 Aspect thermodynamique	162
Évolution et équilibre	162
La notion de variance	164
La relation fondamentale de Clapeyron	167
Représentation graphique	172
Les retards aux transitions de phase	176
Points clefs	177
Exercices	179
Solutions	181
8 Les fluides réels	185
8.1 Les isothermes d'Andrews	185
Évolution isotherme d'un fluide réel	185
La règle des moments	187
8.2 Équation d'état des fluides réels	189
L'équation de Van der Waals	189
L'équation de Redlich-Kwong	190
L'équation de Peng-Robinson	193

8.3	Calcul des fonctions thermodynamiques des fluides réels	196
	La notion de grandeur résiduelle	197
	Expression des grandeurs résiduelles	198
	Équations d'état et grandeurs résiduelles	200
8.4	Les diagrammes thermodynamiques	201
	Grandeurs relatives à un fluide homogène	201
	Les diagrammes entropique et enthalpique	204
	Points clefs	213
	Exercices	215
	Solutions	216
9	Les machines thermiques	223
9.1	Les différents types de machines dithermes	223
	Les machines motrices	224
	Les machines réceptrices	226
9.2	Étude des machines dithermes motrices	226
	Machine motrice à combustion externe	226
	La machine de référence de Carnot	228
	Améliorations de la machine de Carnot	231
	La notion de rendement isentropique	233
9.3	Étude des machines dithermes réceptrices	235
	Points clefs	239
	Exercice	240
	Solution	242
	Index	245

Comment utiliser le Mini-Manuel

La page d'entrée de chapitre



Elle donne le plan du cours, ainsi qu'un rappel des objectifs pédagogiques du chapitre.

Le cours

Le cours, concis et structuré, expose les notions importantes du programme.

Les rubriques



Une erreur à éviter



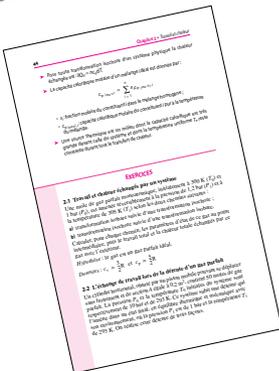
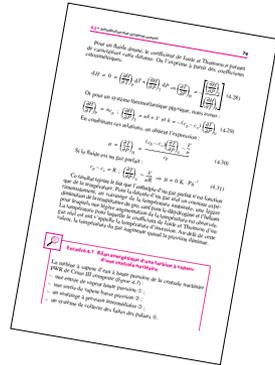
Un peu de méthode



Un exemple pour comprendre



Les points clés à retenir



Les exercices

Ils sont proposés en fin de chapitre, avec leurs solutions, pour se tester tout au long de l'année.

Notions fondamentales

PLAN

- 1.1 La thermodynamique
- 1.2 La notion de système
- 1.3 Évolution d'un système
- 1.4 Fonction d'état et grandeur de transformation
- 1.5 Les systèmes thermoélastiques physiques
- 1.6 Le modèle du gaz parfait

OBJECTIFS

- Connaître le sens très précis des termes utilisés par le thermodynamicien afin d'appréhender au mieux les lois de la thermodynamique.
- Maîtriser les outils mathématiques qui permettent la résolution d'un problème de thermodynamique.
- Connaître les caractéristiques et le domaine d'application du modèle gaz parfait.

1.1 LA THERMODYNAMIQUE

Le terme « thermodynamique » vient de deux mots grecs : *thermos* (le feu) et *dunamicos* (la puissance). Cette discipline apparaît donc comme la science qui traite des relations entre les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques. Si cette conception correspond bien aux travaux réalisés aux XVIII^e et XIX^e siècles, ce rôle initial est largement dépassé de nos jours. En effet, cette science ne constitue pas vraiment un chapitre de plus de la physique ou de la chimie car les principes qu'elle décrit s'appliquent universellement à un grand nombre de problématiques et ce dans tous les domaines.

La thermodynamique est la science des transformations de la matière, de l'énergie et des états d'équilibre.

Il existe deux approches de la thermodynamique :

- Une approche globale qui repose sur trois principes admis une fois pour toutes et dont on déduit par un raisonnement purement logique les différentes lois de la thermodynamique. Cet aspect, de type phénoménologique, fait intervenir un très petit nombre de variables. C'est dans ces conditions que l'on parle de thermodynamique macroscopique axiomatique, objet de ce cours.
- Une approche microscopique qui prend en compte chaque particule élémentaire réelle contenue dans le système étudié. Ce point de vue met en œuvre de nombreuses variables et engendre des calculs mathématiques relativement complexes. Dans ce deuxième cas on parle de thermodynamique microscopique ou de thermodynamique statistique.



Ce deuxième point de vue n'est nullement incompatible avec le précédent car, par le biais d'hypothèses convenables et d'un traitement statistique des variables, on peut accéder aux grandeurs macroscopiques, telles que la pression et la température, utilisées pour décrire les systèmes en thermodynamique macroscopique.

1.2 LA NOTION DE SYSTÈME

La thermodynamique classique étudie les échanges de matière et d'énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé système macroscopique et son environnement appelé extérieur.



Il n'est pas possible de résoudre un problème de thermodynamique tant que l'on n'a pas défini avec précision ces deux entités.

Définition

Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).



L'expression « grand nombre de particules » a son importance car dans ces conditions il est possible de caractériser le système par les valeurs moyennes, au sens statistique du terme, des variables qui servent à le décrire. Ce sont ces valeurs moyennes qui sont accessibles lors des mesures.

On appelle extérieur tout ce qui n'appartient pas au système. L'ensemble système plus extérieur constitue l'Univers.

L'Univers thermodynamique (*figure 1.1*) a bien souvent des dimensions très limitées (la portion de l'Univers astronomique en interaction avec le système).

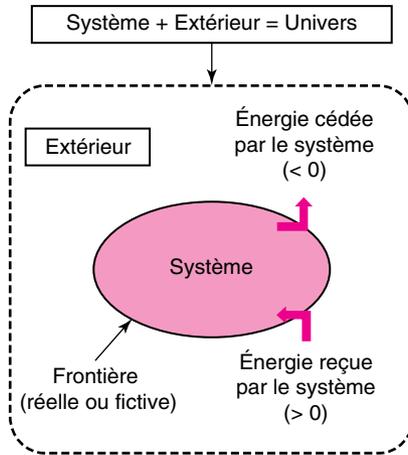


Figure 1.1 La notion de système.

Il faut toujours définir avec précision la nature et la frontière du système. La frontière d'un système peut parfois être fictive sans que cela ne porte à conséquence, l'essentiel étant de bien définir le système.



Exemple 1.1. Pour un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston coulissant, il est judicieux d'adopter comme système la seule masse gazeuse. Dès lors l'extérieur sera constitué par tout le reste (organes liés au piston et piston lui-même, parois du cylindre, atmosphère environnante, etc.). Bien que faisant partie de l'extérieur, les parois du cylindre et le piston constituent la frontière visible de notre système.

Les différents types de systèmes

Lors des échanges entre un système et l'extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie.

Par convention, celle dite du banquier, tout ce que le système reçoit de l'extérieur est compté positivement, tandis que tout ce qu'il cède à l'extérieur est compté négativement.

Ces considérations permettent de définir les deux types de systèmes rencontrés en thermodynamique macroscopique (*tableau 1.1*).

TABLEAU 1.1 DIFFÉRENTS TYPES DE SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES.

Nature du système	Fermé	Ouvert
Échange de matière	Non	Oui
Échange d'énergie	Oui	Oui

Un système fermé qui n'échange pas d'énergie est appelé système isolé. De par sa définition même, l'Univers thermodynamique est isolé.



Exemple 1.2. Différents types de systèmes

La matière solide d'une bougie allumée constitue un système ouvert car de la matière solide est consommée et part à l'extérieur.

Un moteur à explosion en fonctionnement constitue un système ouvert car de l'air et du carburant entrent et les gaz brûlés sortent.

Un réveil matin en train de sonner constitue un système fermé car il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur.

L'eau liquide qui bout dans une casserole constitue un système ouvert car de l'eau liquide change d'état et quitte le système.

L'air contenu dans une chambre à air constitue un système fermé si la chambre à air est étanche.

Une classification des systèmes fermés est résumée dans le *tableau 1.2*.

TABLEAU 1.2 CLASSIFICATIONS DES SYSTÈMES FERMÉS.

Nature du système	Caractéristique
Physique	Sa composition reste constante
Chimique	Sa composition varie suite à des réactions chimiques
Physico-chimique	Sa composition varie suite à des équilibres entre phases
Thermoélastique	N'échange avec l'extérieur que des travaux mécaniques

Nous n'étudierons pas les systèmes pour lesquels les effets de surface sont importants (les systèmes émulsionnés) et les systèmes de type stellaire.

Description de l'état d'un système

Décrire l'état d'un système, c'est préciser la valeur d'un nombre minimum de grandeurs physiques aisément mesurables, les variables d'état indépendantes.

Ces variables indépendantes permettent de reconstituer expérimentalement et sans ambiguïté l'état macroscopique du système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies. Les variables les plus utilisées sont les variables de Gibbs, c'est-à-dire :

- ▶ les paramètres physiques comme la température T du système, sa pression P , son volume V , etc. ;
- ▶ les paramètres de composition telle la quantité de matière (ou la masse) de chacun des constituants du système.

Le nombre de variables indépendantes nécessaires pour décrire un système dépend de sa nature et du problème étudié. Parmi l'ensemble des variables d'état le choix de ces variables est libre. Lorsque ce choix a été effectué, les valeurs des autres variables sont calculées à partir de relations particulières, appelées équations d'état, entre ces variables.

Comme d'autres disciplines scientifiques, la thermodynamique distingue deux types de variables, les variables intensives et les variables extensives.

Les variables intensives prennent des valeurs qui ne dépendent pas de la quantité de matière formant le système. Les variables extensives prennent des valeurs proportionnelles à la quantité de matière contenue dans le système.



Exemple 1.3. Le volume V , la masse m , la charge électrique q , l'énergie cinétique ou la quantité de matière d'un système sont des variables extensives alors que la pression P et la température T sont des variables intensives.



Les variables intensives expriment une propriété locale du système. Dans la mesure du possible, il est préférable d'adopter ce type de variable pour décrire un système.

Parmi les variables intensives, certaines sont obtenues en faisant le rapport entre deux variables extensives. Ces variables intensives appelées grandeurs spécifiques sont dites d'origine extensive. Citons à titre d'exemple le volume molaire, le volume massique, égaux respectivement à V/n et à V/m .

Du point de vue mathématique, une variable extensive est une fonction homogène de degré 1 des quantités de matière n_i des constituants du système, tandis qu'une variable intensive est une fonction homogène de degré 0 de cette même quantité de matière.

Soit une fonction f , continue et dérivable, de n variables réelles à valeur dans \mathfrak{R} . La fonction f est homogène de degré p si $\forall a \in \mathfrak{R}$ on a :

$$f(ax_1, ax_2, \dots, ax_n) = a^p f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.1)$$

Les fonctions homogènes de degré p satisfont à l'identité d'Euler :

$$pf(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} \quad (1.2)$$

La réciproque est vraie. De plus, si une fonction f est homogène de degré p , les dérivées partielles sont des fonctions homogènes de degré $p - 1$.



Exemple 1.4. La fonction $f(x, y) = x^2y^5$ est une fonction homogène de degré 7. En effet, en appliquant la relation de définition (1.1) d'une fonction homogène nous obtenons :

$$f(ax, ay) = (ax)^2(ay)^5 = a^7(x^2y^5) = a^7f(x, y)$$

L'identité d'Euler (1.2) est bien sûr vérifiée puisque :

$$7(x^2y^5) = x2x(y^5) + y(x^2)5y^4$$



Exemple 1.5. La variable fraction molaire d'un constituant i dans un mélange, définie par $x_i = n_i / (\sum n_i)$, a un caractère intensif. Pour le démontrer il suffit de montrer que la fraction molaire est une fonction homogène de degré 0 vis-à-vis des quantités de matière n_i .

$$\begin{aligned} f(an_1, an_2, \dots, an_i, \dots) &= an_i / (\sum an_i) = an_i / (a \sum n_i) \\ &= a^0 f(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \end{aligned}$$

a) La température

L'approche que nous pouvons avoir de la notion de température s'appuie sur nos sensations physiologiques. Au toucher, un corps nous paraît froid, tiède ou chaud. Cependant, cette grandeur physique reste délicate à quantifier car nous ne pouvons pas lui donner une valeur numérique sur le seul critère de notre sensation. Même si sa valeur est directement liée au niveau moyen d'énergie d'agitation des molécules constituant le système, la température est une grandeur essentiellement repérable. Sa détermination repose sur la notion d'équilibre thermique entre l'instrument de mesure et le milieu investi.

Pour repérer une température, il faut disposer d'une grandeur physique facilement mesurable dont la valeur varie avec la température comme, par exemple, le volume d'un liquide (thermomètre à alcool ou à mercure) ou la force électromotrice d'un thermocouple. En outre, il est nécessaire de bâtir une échelle de mesure à l'aide de points fixes et aisément reproductibles. L'échelle en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$) utilisée dans la vie courante s'appuie sur la fusion de l'eau solide (point 0°C) et sur l'ébullition de l'eau liquide (point 100°C) sous une pression de une atmosphère. Une fois ces deux points repérés, on divise tout simplement en 100 parties égales l'intervalle qui les sépare. Le problème réside dans le fait qu'en dehors des deux points fixes, l'échelle de température d'un thermomètre à alcool diffère de celle d'un thermomètre à mercure car ces deux liquides ne se dilatent pas de la même façon. Il est donc nécessaire d'adopter en thermodynamique une échelle de température qui soit indépendante des propriétés physiques utilisées pour la mesure.

Le diagramme d'Amagat (*figure 1.2*) montre qu'à température constante et pour des pressions élevées, le produit PV d'un gaz n'est pas constant mais varie avec la pression P du gaz. Cependant, quand $P \rightarrow 0$, le produit PV tend, quelle que soit la nature du gaz, vers une même valeur limite a_i qui, pour une quantité de matière de gaz donnée, ne dépend que de la température. Cette particularité a été mise à profit pour définir une échelle de température indépendante de la nature du gaz mis en jeu.

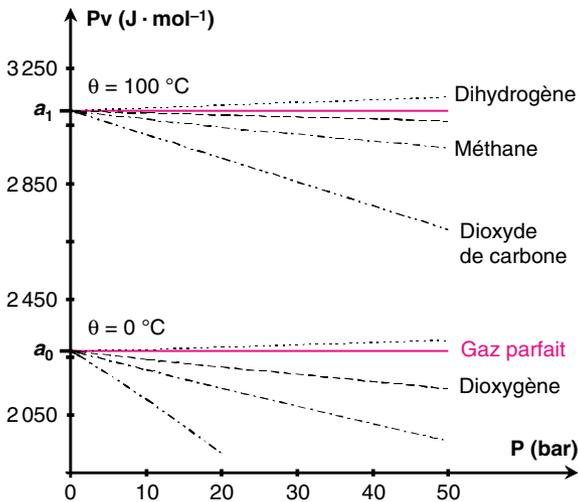


Figure 1.2 Diagramme d'Amagat de gaz réels.

Il a fallu, en premier lieu, choisir le type de relation qui existe entre cette valeur limite et la température. C'est une simple relation de proportionnalité qui a été retenue de sorte que si T_0 et T_1 sont les deux températures associées aux valeurs limites a_0 et a_1 nous avons :

$$(T_1/T_0) = (a_1/a_0) \quad (1.3)$$

L'échelle ainsi définie est une échelle relative dans laquelle l'unité de température est le kelvin. Pour affecter une valeur numérique aux différentes températures T , il a fallu ensuite fixer arbitrairement celle d'un point de l'échelle. C'est le point triple de l'eau qui a été choisi car il est unique. Afin de garder une correspondance simple entre l'échelle de température en kelvin et celle en degrés Celsius, on lui a attribué la valeur de 273,16 K. En effet dans l'échelle Celsius, fondée sur la température de fusion de la glace (0 °C) et celle de la vaporisation de l'eau (100 °C) sous une atmosphère, la température du point triple est égale à 0,01 °C. Si T_0 et T_1 sont les températures en kelvin correspondant aux valeurs 0 °C et 100 °C, nous avons, d'après l'étude expérimentale des gaz :

$$(T_1/T_0) = (a_1/a_0) \approx 1,366 \text{ 1} \quad \text{et} \quad T_1 - T_0 = 100$$

La résolution de ce système de deux équations nous donne $T_0 \approx 273,15 \text{ K}$ et $T_1 \approx 373,15 \text{ K}$. En conséquence la valeur, en kelvin, de la température du point triple est $T \approx 273,16 \text{ K}$. En adoptant pour ce point la valeur exacte de 273,16 K, on établit définitivement une correspondance simple entre les deux échelles de température :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad (1.4)$$

La température devient mesurable à condition d'adopter l'échelle de température absolue exprimée en kelvin (symbole K).



Cette unité de température est d'ailleurs, en thermodynamique, la seule qu'il convient d'utiliser.

b) La pression

Il est bien connu que la valeur de la pression atmosphérique diminue quand l'altitude augmente et que dans un lac ou un océan la pression exercée par l'eau s'accroît avec la profondeur à laquelle on se trouve. La pression P qu'exerce un fluide (gaz ou liquide) en un point donné d'une surface est définie comme étant le rapport de la force élémentaire $d\vec{F}$ appliquée dans la direction normale \vec{n}_{ext} à cette surface sur l'élément de surface dA entourant ce point (*figure 1.3*).

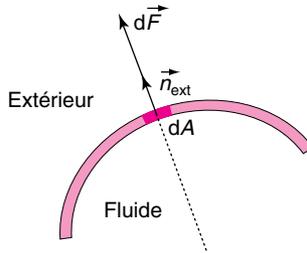


Figure 1.3 La notion de pression.

Mathématiquement, la pression est définie par :

$$d\vec{F} = P dA \vec{n}_{\text{ext}} \quad (1.5)$$

Dans le système international, l'unité de pression est le pascal (Pa). Un pascal correspond à une force d'un newton par mètre carré. Une autre unité couramment utilisée est le bar qui vaut exactement 10^5 Pa. L'atmosphère, unité de pression de moins en moins employée, vaut $1,013\,25 \times 10^5$ Pa. La pression exercée par un gaz est due aux collisions élastiques des molécules de ce gaz sur les parois du récipient qui le contient. Pour un liquide, cette pression a pour origine la force de pesanteur.

Homogénéité et hétérogénéité d'un système

Les systèmes thermodynamiques se divisent tous en deux groupes : les systèmes homogènes et les systèmes hétérogènes. Cette classification s'appuie sur la notion de phase.

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. La phase est dite physiquement uniforme si les valeurs de toutes les variables intensives sont indépendantes des coordonnées de l'espace.

Cette définition implique donc qu'une grandeur intensive peut ne pas avoir la même valeur en tout point d'une phase.



Exemple 1.6. Le processus de cristallisation d'un mélange liquide cuivre – nickel à 50 % en masse de nickel se fait autour de germes dont la teneur en nickel est de 80 % massique. La phase cristallisée est alors constituée de grains dont la teneur en nickel varie continûment du centre à la limite du grain.

Un système est homogène quand la matière dont il est constitué se présente sous la forme d'une phase unique. Si la phase en question est physiquement uniforme on parle de système physiquement homogène.

Un système hétérogène est un système constitué de plusieurs phases.

Une phase d'un système hétérogène peut très bien se présenter sous forme dispersée. Par exemple la « vinaigrette » est une émulsion de vinaigre dans l'huile. Le vinaigre constitue la phase dispersée tandis que l'huile est la phase continue.



La notion d'hétérogénéité d'un système est une notion subjective car elle est liée à la précision des appareils d'observation et au but recherché. C'est ainsi que la « mayonnaise » apparaît homogène à l'œil nu et hétérogène au microscope. Définir un système, c'est avant tout se fixer des hypothèses de travail en tenant compte des réalités expérimentales.



Exemple 1.7. Système homogène et hétérogène

Un bloc d'eau solide constitue un système homogène à un seul constituant.

Une solution d'eau sucrée non saturée est un système homogène à deux constituants.

Le butane, à température ambiante, contenu dans une bouteille commerciale de ce gaz est un système hétérogène. En effet, dans la bouteille le butane est présent sous deux états, liquide et vapeur, à la même température T et à la même pression P . Cependant, la masse volumique, entre autres variables d'état, n'est pas la même pour le liquide et la vapeur.

1.3 ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME

La thermodynamique macroscopique s'intéresse aux échanges d'énergie entre un système et l'extérieur lors de son évolution entre différents états d'équilibre. Les énergies mises alors en jeu sont étroitement liées aux conditions d'évolution imposées au système.

État de repos et état d'équilibre d'un système

Un système est en état de repos (parfois appelé faux équilibre) s'il n'y a pas d'échange d'énergie ni avec le milieu extérieur ni entre les différentes parties du système.

Un état de repos n'est pas forcément un état d'équilibre.

Un système à l'équilibre (parfois appelé équilibre vrai) est un système en état de repos qui est stable vis-à-vis des perturbations extérieures. C'est-à-dire que si le système évolue de l'état ❶ vers l'état ❷ sous l'influence d'une perturbation extérieure, il doit revenir dans l'état ❶ dès que cette perturbation cesse.

Pour un système thermoélastique, cas particulier très courant, et dans la mesure où l'on peut négliger l'influence d'un champ extérieur, l'état d'équilibre thermodynamique implique que les trois conditions suivantes soient satisfaites simultanément :

- l'équilibre thermique pour lequel la température T est la même en tout point du système ;
- l'équilibre mécanique pour lequel la pression P du système ne varie pas dans le temps ;
- l'équilibre chimique qui implique qu'il n'y ait pas de variation de composition du système dans le temps.

Dans la majorité des cas, la non-évolution d'un système en état d'équilibre correspond à l'absence d'un gradient de température et de pression entre le système et l'extérieur. On parle alors de système en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur.



Exemple 1.8. Une bille placée au fond d'une coupelle est dans un état d'équilibre vrai car si l'on remonte légèrement la bille sur la paroi de la coupelle (perturbation extérieure), celle-ci reviendra se positionner, après quelques oscillations, au fond de la coupelle dès qu'elle sera libérée (fin de la perturbation extérieure).



Exemple 1.9. Un mélange de dihydrogène et de dioxygène à température ambiante est dans un état de faux équilibre (état métastable). La non-évolution spontanée d'un système en état de « faux équilibre » est liée à certaines contraintes. Dans cet exemple c'est l'énergie d'activation élevée de la réaction $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ qui est à l'origine de la non-évolution du système. Il suffit d'approcher une allumette enflammée du mélange pour que la réaction se produise.

La notion de transformation

On appelle transformation toute évolution du système d'un état initial vers un état final et ce, sous l'influence d'une perturbation, c'est-à-dire une modification du milieu extérieur. La transformation est dite cyclique si l'état final est identique à l'état initial.

Une transformation peut être réalisée de plusieurs façons (figure 1.4).

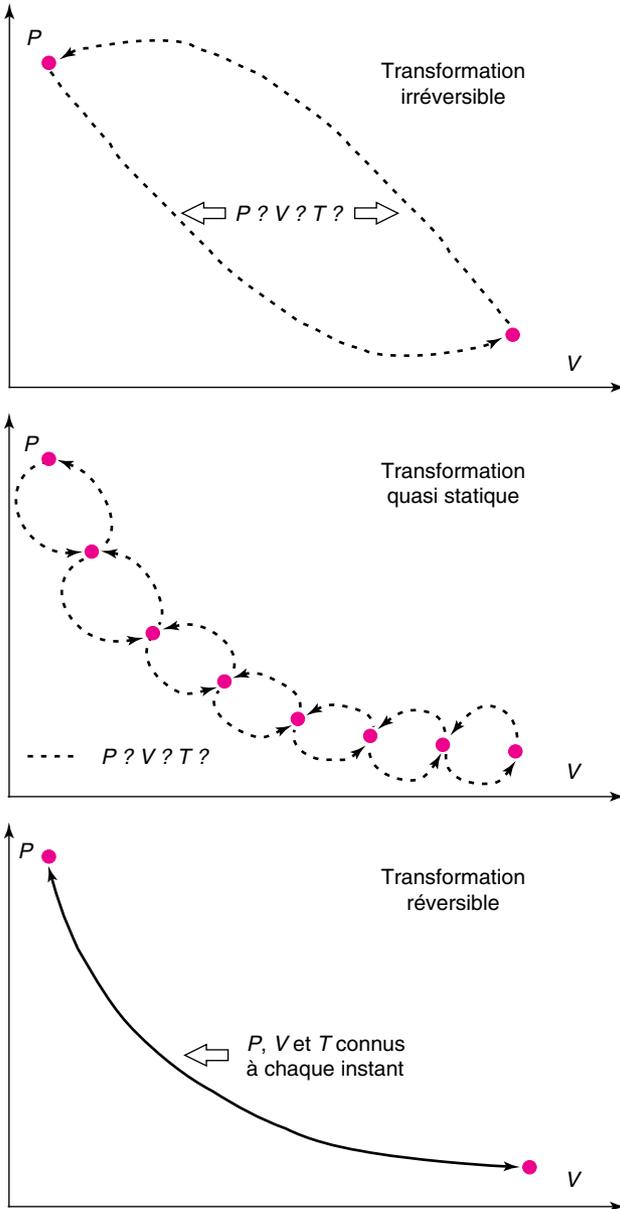


Figure 1.4 Les différents types de transformation.

a) La transformation irréversible

Elle 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 pour lesquels il est difficile de préciser les valeurs des variables d'état. Seul l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre bien définis et représentables sur un diagramme. Si, une fois l'état d'équilibre final atteint, l'extérieur est ramené à son état antérieur, le système revient à son état initial sans passer toutefois par les mêmes états intermédiaires qu'à l'aller.

b) La transformation quasi statique

Elle correspond à une modification progressive du milieu extérieur en laissant au système le temps de se mettre en équilibre à chaque étape. Le système passe donc par des états d'équilibre intermédiaires d'autant plus nombreux que ces étapes sont elles-mêmes nombreuses. Lors du retour, on repasse par ces mêmes états d'équilibre intermédiaires mais en sens inverse, à condition bien sûr de modifier le milieu extérieur en conséquence. En revanche, il est difficile de bien définir l'état du système entre chaque étape.

c) La transformation réversible

Elle est constituée par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. C'est le cas limite de la transformation quasi statique, ce qui implique :

- ▶ que la transformation soit extrêmement progressive ;
- ▶ que l'on connaisse à chaque instant les valeurs des paramètres du système ;
- ▶ qu'il soit possible de revenir en arrière à tout instant.

En conséquence, dans une transformation réversible, le trajet « aller » et le trajet « retour » coïncident, c'est-à-dire que l'on repasse au retour par les mêmes états d'équilibre qu'à l'aller mais dans l'ordre inverse. À la différence des deux cas précédents où seule la représentation des états d'équilibre était possible sur un diagramme, c'est le chemin dans sa totalité qui peut être tracé sur le diagramme dans le cas d'une transformation réversible.



Même si la transformation quasi statique comportant un très grand nombre d'états d'équilibre intermédiaires en est une approche physique, la transformation réversible n'existe pas dans la réalité. Il s'agit d'un modèle thermodynamique très utile car il permet de définir les fonctions thermodynamiques au moyen des seuls paramètres du système. Elle constitue, en outre, un critère de comparaison pour les transformations réelles qui sont toutes irréversibles.

Le *tableau 1.3* résume les transformations couramment rencontrées en thermodynamique. La terminologie adoptée évite, sauf dans le cas des transformations adiabatiques, d'avoir à préciser si la transformation est réversible ou non. Par exemple, le terme isotherme sous-entend la réversibilité de la transformation alors que le terme isotempérature se réfère à une transformation irréversible.

TABLEAU 1.3 LES TRANSFORMATIONS CLASSIQUES.

Type	Caractéristiques
Isotherme	La température du système est constante et égale à la température de l'extérieur.
Isotempérature	Au cours de la transformation, la température du système peut évoluer mais sa valeur est égale à la température constante de l'extérieur, uniquement à l'état initial et à l'état final.
Isobare	La pression du système est constante et égale à la pression extérieure.
Isopression	Au cours de la transformation, la pression du système peut évoluer mais sa valeur est égale à la pression constante de l'extérieur, uniquement à l'état initial et à l'état final.
Isochore	Le volume du système reste constant tout le long de la transformation.
Isovolume	Au cours de la transformation, le volume du système peut varier mais sa valeur est la même à l'état initial et à l'état final.
Adiabatique	Il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et l'extérieur.

Les causes d'irréversibilité observées dans les transformations réelles ont deux origines possibles :

- les processus dissipatifs dus aux frottements mécaniques, à la viscosité des fluides, etc. ;
- le déséquilibre entre le système et l'extérieur, appelé aussi gradient, de pression, de température, de concentration, de tension électrique, etc.

1.4 FONCTION D'ÉTAT ET GRANDEUR DE TRANSFORMATION

Si $Z = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ est une fonction, supposée continue et dérivable, de n variables indépendantes, la variation élémentaire dZ de la fonction s'écrit :

$$dZ = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} dx_i \quad (1.6)$$

Dans cette expression, $\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)_{x_j \neq i}$ représente la dérivée partielle de la fonction Z par rapport à la variable x_i , les autres variables étant supposées constantes.

Les dérivées partielles sont généralement elles-mêmes des fonctions, continues et dérivables, des n variables indépendantes. Elles peuvent donc être dérivées une seconde fois par rapport à la même variable ou bien en changeant de variable. Si cette seconde dérivation est effectuée par rapport à la même variable, on obtient une dérivée seconde :

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_i^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right] \right)_{x_j \neq i} \quad (1.7)$$

Cependant, si la seconde dérivation s'effectue en changeant de variable, on obtient alors une dérivée croisée, soit :

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_j \partial x_i} = \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right)_{x_j \neq i} \right] \right)_{x_i \neq j} \quad (1.8)$$

Cette notion de dérivée croisée est très importante. En effet :

Soit $Z = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ une fonction, supposée continue et dérivable, de n variables indépendantes, la variation élémentaire dZ de la fonction est une différentielle. Pour tout couple de variables indépendantes x_i, x_j les dérivées secondes croisées correspondantes sont égales. Cette égalité s'écrit :

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x_i \partial x_j} \quad \forall i \text{ et } j \quad (1.9)$$

Si la variation élémentaire dZ d'une grandeur est une différentielle, il existe alors une fonction Z , appelée fonction d'état, dont les propriétés remarquables sont les suivantes :

- sa variation entre deux états est indépendante du chemin suivi ;
- son intégrale sur un contour fermé (transformation cyclique) est nulle.

L'expression analytique de la fonction Z ne peut être obtenue, par intégration de la différentielle dZ , qu'à une constante additive près.



Exemple 1.10. En thermodynamique, l'énergie interne U , l'entropie S , la température T , la pression P , le volume V sont des fonctions d'état.

Soit $\delta Z = A(x_1, x_2, \dots, x_n)dx_1 + B(x_1, x_2, \dots, x_n)dx_2 + \dots + E(x_1, x_2, \dots, x_n)dx_n$ la variation élémentaire de la grandeur de transformation Z . Il n'est pas possible de remonter à l'expression analytique de la grandeur Z dont la valeur dépend du chemin suivi. La variation élémentaire δZ est appelée forme différentielle et il n'y a pas égalité des dérivées :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x_2}\right)_{x_j \neq 2} \neq \left(\frac{\partial B}{\partial x_1}\right)_{x_j \neq 1} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial x_n}\right)_{x_j \neq n} \neq \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}\right)_{x_j \neq 1}$$

$$\text{ou} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial x_n}\right)_{x_j \neq n} \neq \left(\frac{\partial E}{\partial x_2}\right)_{x_j \neq 2}$$



Exemple 1.11. En thermodynamique, la chaleur Q et le travail W échangés entre un système et l'extérieur sont des grandeurs de transformation (ou grandeurs d'échange).



La variation élémentaire de la fonction d'état Z s'écrit dZ , c'est une différentielle et son intégration conduit à :

$$\int_{\text{État Initial}}^{\text{État Final}} dZ = \Delta Z = Z_{\text{Final}} - Z_{\text{Initial}}$$

La grandeur de transformation élémentaire δZ est une forme différentielle et son intégration conduit à :

$$\int_{\text{État Initial}}^{\text{État Final}} \delta Z = Z_{\text{Chemin}}$$

On démontre en mathématiques que dans le cas particulier d'une forme différentielle δZ de deux variables indépendantes x et y , il est toujours possible de trouver une fonction $h(x)$, $g(y)$ ou $f(x, y)$ de l'une ou des deux variables, telle que le produit de cette fonction par la variation élémentaire δZ soit une différentielle. Cette fonction s'appelle le facteur intégrant. En thermodynamique par exemple, la fonction $1/T$ est un facteur intégrant de la chaleur élémentaire δQ_r , échangée réversiblement avec l'extérieur par un système thermoélastique physique. Si la forme différentielle dépend de plus de deux variables, il n'existe pas de facteur intégrant.

1.5 LES SYSTÈMES THERMOÉLASTIQUES PHYSIQUES

Il s'agit de systèmes homogènes dont la composition et la masse totale restent constantes. Leur particularité, rappelons-le, réside dans le fait que

les travaux éventuels échangés avec l'extérieur au cours d'une transformation sont uniquement des travaux de type mécanique.



Exemple 1.12. Un liquide pur, un gaz pur, un mélange liquide ou gazeux de constituants non susceptibles de réagir entre eux sont des exemples de systèmes thermoélastiques physiques fréquemment rencontrés en thermodynamique.

Équations d'état

L'expérience montre que les variables d'état P , V , et T suffisent pour décrire un système thermoélastique physique. Sur ces trois variables, deux seulement sont indépendantes. C'est pourquoi ces systèmes sont aussi appelés systèmes divariants.

À l'équation d'état implicite $\Phi(P, V, T) = 0$ correspondent trois fonctions d'état explicites et leur différentielle respective, soit :

$$V = f_1(T, P) \quad \text{et} \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.10)$$

$$P = f_2(T, V) \quad \text{et} \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.11)$$

$$T = f_3(P, V) \quad \text{et} \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (1.12)$$

Ces relations font intervenir six coefficients différentiels qui ne sont pas indépendants.

Dans le cas d'un système divariant deux relations qui relient les coefficients différentiels entre eux sont très utilisées. En reportant l'expression (1.12) de dT en fonction des variables P et V dans l'expression (1.10) de dV en fonction des variables T et P nous obtenons après regroupement des termes :

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

Comme la variation élémentaire dV du volume du système ne peut être qu'identique à elle-même, nous en déduisons :

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \right] = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left[1 / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \right]$$

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = - \left[1 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right]$$

La dernière relation s'écrit également, en tenant compte de ce qui précède :

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] = -1$$

Il existe en fait six relations similaires que l'on obtient par permutation circulaire des variables.



La démarche suivie pour obtenir ce type de relations est couramment utilisée en thermodynamique. Elle repose sur l'identification terme à terme de deux expressions différentes d'une même variation élémentaire d'une fonction d'état.

Les coefficients thermoélastiques

Au nombre de trois, ces coefficients thermoélastiques traduisent l'influence d'une variable sur une autre, la troisième étant maintenue constante. Ils sont reliés aux coefficients différentiels dont nous venons de parler. Ces coefficients, en général déterminés expérimentalement, sont rassemblés dans le *tableau 1.4*.

TABLEAU 1.4 DÉFINITION DES COEFFICIENTS THERMOÉLASTIQUES.

Coefficient de dilatation isobare	Coefficient de variation de pression isochore	Coefficient de compressibilité isotherme
$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$	$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Les tables thermodynamiques donnent la valeur de ces coefficients dans le cas des corps purs. Ces coefficients ne sont pas indépendants. Il est facile, à partir des relations entre les coefficients différentiels, d'établir la relation :

$$\alpha = \beta \chi P \quad (1.13)$$



Cette expression permet de calculer l'un des coefficients quand on connaît les deux autres. L'un des intérêts de ces coefficients thermoélastiques tient au fait qu'ils offrent la possibilité de remonter aux coefficients différentiels et par là même à l'équation d'état du système thermoélastique physique.

1.6 LE MODÈLE DU GAZ PARFAIT

L'état gazeux est l'état le plus simple de la matière. Son étude, dès le milieu du XVII^e siècle, a conduit à la définition du gaz parfait, modèle très fréquemment utilisé en thermodynamique.

Approche expérimentale du gaz parfait

La première loi expérimentale sur le comportement des gaz a été établie de façon indépendante par deux physiciens, en 1662 par Robert Boyle et en 1676 par Edme Mariotte. C'est pourquoi cette loi est connue sous le nom de la loi de Boyle et Mariotte.

Loi de Boyle et Mariotte : à température constante, la variation de pression P d'une masse donnée m de gaz est inversement proportionnelle à celle de son volume V .

Cette loi signifie que pour une température T donnée, le produit PV est constant. En réalité les gaz ne suivent pas rigoureusement la loi précédente comme l'indique le diagramme d'Amagat (*figure 1.2*).

Les premières études expérimentales, réalisées sur des gaz pris sous une faible pression, avaient également permis de dégager deux autres lois.

Loi de Gay-Lussac : à pression constante P , le volume V occupé par une masse donnée m de gaz est proportionnel à sa température T .

Loi d'Avogadro et 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.

Définition du gaz parfait

L'ensemble de ces trois lois expérimentales relatives au comportement des gaz sous très faible pression a conduit à la définition du gaz parfait.

En thermodynamique, on appelle gaz parfait un gaz qui suit rigoureusement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Lussac et d'Avogadro et Ampère.

Le gaz parfait n'existe pas dans la réalité. Il s'agit d'un modèle thermodynamique qui permet de décrire simplement, mais correctement, le comportement des gaz réels dès lors que l'on se situe à faible pression. Du point de vue microscopique, le gaz parfait satisfait aux deux conditions suivantes :

- les molécules de gaz ont des dimensions très petites devant les distances qui les séparent et elles sont de ce fait assimilables à des points matériels ;

► les forces d'interaction à distance entre les molécules de gaz sont nulles, ce qui signifie que ces molécules se comportent indépendamment les unes des autres.

Le gaz parfait est l'exemple même d'un système thermoélastique physique. Pour une quantité de matière ou une masse de gaz fixées, il suffit de deux variables indépendantes parmi les trois variables P , V et T pour décrire l'état du gaz. Dans ces conditions, nous pouvons par exemple exprimer la variation de volume du système gazeux à l'aide de la relation (1.10) :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.10)$$

D'après la loi de Gay-Lussac :

$$V = bT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = b = \frac{V}{T} \quad (1.14)$$

Selon la loi de Boyle et Mariotte nous avons :

$$PV = a \Rightarrow V = \frac{a}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{a}{P^2} = -\frac{PV}{P^2} = -\frac{V}{P} \quad (1.15)$$

Par conséquent, la variation élémentaire de volume dV d'un système constitué par une quantité de matière donnée d'un gaz parfait s'exprime par :

$$dV = \frac{V}{T}dT - \frac{V}{P}dP \Rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad (1.16)$$

L'intégration de la relation (1.16) donne $PV = kT$. Or d'après la loi d'Avogadro et Ampère, le produit PV est proportionnel à la quantité de matière de gaz et par conséquent le paramètre k est une grandeur extensive. On peut donc le remplacer par le produit nR , ce qui conduit à :

$$\text{L'équation caractéristique du gaz parfait } PV = nRT \quad (1.17)$$

Dans cette équation d'état du gaz parfait, P désigne la pression du système en pascals, V le volume du système en m^3 , n la quantité de matière, T la température du système en kelvin et R la constante universelle des gaz parfaits dont la valeur est égale à $8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.



L'équation (1.17) peut aussi s'écrire uniquement avec des variables intensives en introduisant le volume molaire : $P(V/n) = P_v = RT$.

Il existe une variante de l'équation d'état du gaz parfait qui est couramment utilisée dans l'étude des systèmes à débit. Cette variante, qui s'écrit $PV = mRT$, substitue la masse m du gaz, exprimée en kilogrammes, à la quantité de matière n . Dès lors la

constante universelle R doit être remplacée par la constante massique r du gaz dont la valeur dépend de la nature de ce dernier. Si M désigne la masse molaire du gaz, en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, la relation simple entre ces deux constantes est : $r = R/M$.

Dans le cas d'un gaz parfait, l'expression des coefficients thermoélastiques est particulièrement simple.

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = -\frac{1}{V} \left(-\frac{PV}{P^2} \right)_T = \frac{1}{P}$$

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

Comme $\alpha = \beta\chi P$, on en déduit que $\beta = \alpha = 1/T$.

Mélange de gaz parfaits

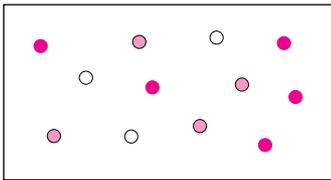
Dans un gaz parfait les molécules sont indépendantes. Cette propriété reste vraie, que le gaz soit seul ou fasse partie d'un mélange gazeux. Par conséquent, un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait unique.

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 du volume V .

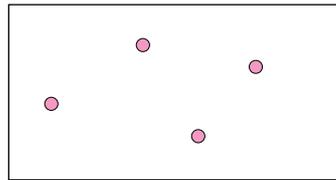
● Gaz parfait A

● Gaz parfait B

○ Gaz parfait C



Mélange de A, B et C
Température T , Volume V
 $PV = (n_A + n_B + n_C) RT$



Gaz B seul
Température T , Volume V
 $P_B V = n_B RT$

Figure 1.5 La notion de pression partielle.

Si n_i désigne la quantité de matière du gaz i dans le mélange de gaz parfaits, sa pression partielle, compte tenu de la définition, est donnée par la relation :

$$P_i = n_i RT / V \quad (1.18)$$

Puisqu'un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait, si P désigne la pression totale du mélange, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
 PV &= \left(\sum_{i=1}^n n_i \right) RT = \sum_{i=1}^n (n_i RT) = \sum_{i=1}^n (P_i V) = \left(\sum_{i=1}^n P_i \right) V \\
 \Rightarrow P &= \sum_{i=1}^n P_i \quad (1.19)
 \end{aligned}$$



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

Toujours dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, il existe une autre relation intéressante entre la pression partielle P_i d'un gaz parfait i et la pression totale P du mélange à une température donnée, soit :

$$P_i = n_i(RT/V) = n_i \left(P / \sum_{i=1}^n n_i \right) = \left(n_i / \sum_{i=1}^n n_i \right) P = x_i P \quad (1.20)$$

Dans cette nouvelle expression, le terme x_i représente la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

En présence d'un mélange de gaz parfaits, on peut s'intéresser au comportement de l'un des constituants ou au contraire considérer l'ensemble comme un gaz unique. Dans le second cas il est possible de caractériser le mélange par une masse molaire moyenne M analogue à celle que l'on attribue à un corps pur et telle que :

$$M = \sum_{i=1}^n (x_i M_i) \quad (1.21)$$

Le terme x_i représente la fraction molaire du constituant i dans le mélange, tandis que le terme M_i désigne la masse molaire du constituant i dans son état de corps pur.



Si la notion de pression partielle et les relations 1.18 à 1.20 ne s'appliquent qu'aux mélanges de gaz parfaits, la relation 1.21 est quant à elle utilisable pour tous les mélanges (gaz parfaits ou non, liquides...).