

# Description microscopique et macroscopique d'un système à l'équilibre

## Sommaire

<b>1.1 Description d'un système</b>	<b>2</b>
1.1.1 Système thermodynamique	2
1.1.2 Variables d'état	3
1.1.3 L'équilibre thermodynamique	3
1.1.4 Énergie d'un système et énergie interne	4
1.1.5 La capacité thermique à volume constant $C_V$	4
<b>1.2 Modélisation macroscopique de la matière</b>	<b>5</b>
1.2.1 Modèle du gaz parfait	5
1.2.2 Cas des phases condensées indilatables et incompressibles (PCII)	8
1.2.3 Énergie interne et capacité thermique	8
<b>1.3 Corps pur diphasé en équilibre</b>	<b>8</b>
1.3.1 Rappels et motivation de l'étude des corps diphasés	8
1.3.2 Diagramme de Clapeyron d'un corps pur diphasé	9
1.3.3 Description d'un mélange diphasé	10
1.3.4 Application au stockage des fluides	11

## Questions de cours :

- Rappeler les hypothèses du gaz parfait. Donner l'équation d'état associée avec ses unités. Application au calcul du volume molaire dans les CNTP.
- Définir les éléments suivants : système ouvert, fermé, isolé ; variable d'état ; équilibre thermodynamique.
- Énergie interne : définition, propriétés. Définition de la capacité thermique.
- Lien entre énergie interne et interprétation microscopique de la température. Démonstration de la capacité thermique molaire d'un gaz parfait monoatomique.
- Présenter le modèle des phases condensées indilatables et incompressibles (PCII). Propriété de l'énergie interne dans le cadre de ce modèle. Donner deux ordres de grandeurs de capacités thermiques : l'eau liquide et les solides usuels.
- Donner le diagramme de Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur en précisant le nom des courbes, les différents états. Expliquer la différence de pente sur les isothermes. Application au stockage des fluides.
- Énoncer et démontrer le théorème des moments lors d'un équilibre liquide-vapeur.

## Capacités exigibles du BO :

- Citer l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro.
- Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé.
- Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
- Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique.
- Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.
- Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
- Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.
- Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à partir de l'interprétation microscopique de la température.
- Savoir que  $U_m = U_m(T)$  pour un gaz parfait.
- Savoir que  $U_m = U_m(T)$  pour une phase condensée incompressible et indilatable.
- Interpréter graphiquement la différence de compressibilité entre un liquide et un gaz à partir d'isothermes expérimentales.
- Analyser un diagramme de phase expérimental  $(P, T)$ .
- Proposer un jeu de variables d'état suffisant pour caractériser l'état d'équilibre d'un corps pur diphasé soumis aux seules forces de pression.
- Positionner les phases dans les diagrammes  $(P, T)$  et  $(P, v)$ .
- Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point d'un diagramme  $(P, v)$ .
- Expliquer la problématique du stockage des fluides.

En mécanique du point et du solide ont été évoqué certains phénomènes n'étant pas conservatifs : l'énergie est dissipée, souvent du fait des frottements. Quelle conséquence cela a-t-il sur la matière qui compose le système étudié, et l'extérieur? Grâce aux concepts de la thermodynamique que nous allons développer dans les prochains chapitres, nous allons tenter d'exprimer un nouveau principe de conservation de l'énergie (appelé le **premier principe**) en incluant une nouvelle **forme microscopique d'énergie** appelée **énergie interne**. À petite échelle, un nombre énorme de particules s'entrechoquent et parfois interagissent. Une étude statistique permet alors de décrire **en moyenne** le système à l'aide d'un petit nombre de paramètres, ainsi que de prévoir la faisabilité des transformations, essentiel à la compréhension de systèmes fondamentaux tels que les machines thermiques, dont le développement au XIXe siècle a conduit à poser les bases de la thermodynamique telle que nous la connaissons aujourd'hui.

## I. Description d'un système

### I.1 Système thermodynamique

#### a) Définitions

À notre échelle, tout système physique peut être considéré comme un système thermodynamique, mais on considère par la suite exclusivement des systèmes contenant trop de particules pour que la description individuelle de celles-ci soit possibles.

Exemple : Imaginez l'étude d'une boule de billard sur un plateau, il y a deux paramètres de positions, trois de rotation (ou moins si roulement), tâche déjà hardue. Alors prenez-en dix, cent,... seule une modélisation numérique peut simuler ce qu'il se passe, et encore avec difficulté.

- \* Ce système est dit **homogène** si ses propriétés sont identiques en tout point, sinon hétérogène. Il est **isotrope** si ses propriétés sont identiques dans toutes les directions.

Par exemple, la pression est identique dans une colonne d'air de 10 m de hauteur, mais ce n'est absolument plus le cas dans une colonne d'eau : on perd le côté homogène. Le graphite est très bon conducteur électrique dans une direction parallèle aux plans de carbone, mais très mauvais dans une direction perpendiculaire : la conduction est donc anisotrope, à l'opposé d'un métal.

#### b) Échelles d'observation

On distingue plusieurs échelles d'observation d'un système :

- l'échelle **macroscopique** est notre échelle, mesurable avec des outils standards. La matière, constituée d'un nombre incroyablement grand de particules ( $N = nN_A \sim 6,02 \cdot 10^{23}$  atomes) y paraît continue ;
- l'échelle **microscopique** est celle des particules élémentaires du système (atomes, ions,...). Son ordre de grandeur est l'angström ( $10^{-10}$  m) ;
- \* l'échelle **mésoscopique** se situe à mi-chemin : elle est très grande devant l'échelle microscopique, mais également devant la distance moyenne qu'une particule parcourt entre deux chocs (appelée **libre parcours moyen**) de sorte qu'un volume mésoscopique contient un grand nombre de particules (typiquement  $10^{16}$  et un volume de  $1 \mu\text{m}^3$ ), mais reste très petit devant l'échelle macroscopique. La matière paraît encore continue.

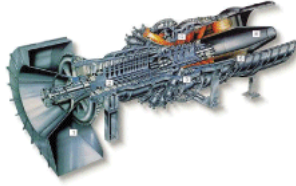
#### c) Système ouvert, fermé, isolé

Un système thermodynamique est délimité par une frontière pouvant ou non être matérielle. Elle est visualisée par une surface virtuelle fermée, appelée **surface de contrôle** à travers laquelle peuvent s'opérer deux types d'échange : **matière et énergie**.

##### Définition

Le système est dit :

- \* **ouvert** s'il peut échanger de la matière ou de l'énergie avec l'extérieur ;
- \* **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur ;
- \* **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie.



À noter qu'il n'existe pas véritablement de système isolé, on ne peut que réaliser une approximation. Par exemple il est souvent difficile de limiter les échanges d'énergie, en particulier ceux par rayonnement. L'étude des systèmes ouverts se fera quant à elle en 2e année.

## I.2 Variables d'état

On constate expérimentalement qu'un **petit nombre de paramètres suffit à décrire un système constitué d'un grand nombre de particules**, ce qui au premier abord est loin d'être évident : on n'a pas besoin de connaître l'état précis de chaque particule, quelques paramètres caractérisant l'état **moyen** du système suffisent en pratique.

### Définition

On appelle **variable d'état** une grandeur macroscopique permettant de caractériser l'état du système à l'équilibre. Ce type de variables peut être d'ordre

- \*
  - mécanique (pression, volume, force) ;
  - électromagnétique (charge, potentiel,...) ;
  - chimique (quantité de matière,...) ;
  - thermodynamique (température).

La **température** est une grandeur liée à une approche statistique de la matière : elle représente la **tendance d'un système à céder de l'énergie via des transferts thermiques** :

- à très petite échelle la température est définie de manière cinétique par l'agitation des éléments (on parle d'agitation thermique), qui s'entrechoquent au sein des gaz, vibrent au sein des phases condensées ;
- à grande échelle, elle va caractériser par exemple le volume d'un corps (thermomètre à alcool) et est définie par rapport à des points fixes (en particulier le kelvin est défini à partir du point triple de l'eau valant  $T = 273,16 \text{ K}$ ).

On rappelle que  $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

On rappelle que ces variables peuvent être **intensives** ( $P, T$ , masse volumique,...) ou **extensives** ( $m, V, n, \dots$ ).

Une grandeur molaire sera indiquée avec un  $m$  :  $X$  devient  $X_m$ . Une grandeur massique est bien souvent en minuscule :  $X$  devient  $x$ .

## I.3 L'équilibre thermodynamique

### Définition

Un système est dit à l'équilibre thermodynamique lorsque :

- \*
  - toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps
  - qu'il n'y a pas d'échange macroscopique (matière, énergie,...) avec le milieu extérieur.



Par exemple, une résistance électrique non alimentée de TP peut être à l'équilibre si sa température est constante. En revanche, ce ne sera plus le cas si elle se trouve connectée à une alimentation continue : bien que sa température soit après un certain temps constante, de l'énergie est sans cesse reçue puis transmise à l'air ambiant. On atteint un régime stationnaire, mais pour autant il y a bien un transfert thermique !

En pratique, si le système est isolé, l'équilibre est interne : pression et température sont constantes mais possiblement différentes de l'extérieur (exemple : bonbonne de gaz comprimé). Si le système est simplement fermé, on pourra avoir entre autres deux types d'équilibres :

- \* un **équilibre mécanique** rapide où pressions extérieure et intérieure sont reliées (par application de la loi de la quantité de mouvement à l'équilibre). La force associée à la pression s'écrit  $F = P \times S$  ;
- \* un **équilibre thermique** où la température du système égale celle de l'extérieur. Il est en général **beaucoup plus lent à obtenir que l'équilibre mécanique**.

#### Équation d'état

\* On peut caractériser l'équilibre du système si on connaît une relation entre les variables d'état du système appelée **équation d'état**, de la forme  $f(P, V, T, n, \dots) = 0$ . Il s'agit d'une équation reliant de manière assez simple les différentes variables d'état décrivant un système.

### 1.4 Énergie d'un système et énergie interne

Si on prend une approche microscopique, on peut définir l'énergie d'un système comme étant la somme de toutes les énergies mécaniques associées à chaque élément constituant le système : il faut donc avoir accès aux positions et vitesses de tous les éléments, ce qui est impossible en pratique. On va alors raisonner à l'aide de grandeurs "moyennes" que sont les variables d'état, et on écrit l'énergie  $E$  d'un système thermodynamique à l'équilibre comme la somme de trois composantes :

$$E = E_c + E_p + U \quad (1.1)$$

où :

- \*  $E_c$  est l'énergie cinétique macroscopique, relative au mouvement "visible" du système, c'est-à-dire son mouvement d'ensemble (de translation, rotation, ou une combinaison des deux) ;
- \*  $E_p$  est l'énergie potentielle totale macroscopique, décrivant par exemple l'effet d'une force extérieure (poids, champ électrique, etc.) ;

#### Énergie interne

\* L'**énergie interne**, notée  $U$  représente la contribution moyenne des énergies microscopiques des constituants du système, aussi bien cinétiques (chaque atome ayant une vitesse instantanée différente et bien supérieure à sa vitesse moyenne) que potentielles (prenant ainsi en compte les interactions complexes entre les constituants du système).

$$U = \left\langle \sum_i E_{c, \text{micro } i} + E_{p, \text{micro } i} \right\rangle \quad (1.2)$$

#### Propriétés

\* L'énergie interne est une **fonction d'état**, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de l'état du système et pas de la façon dont on a amené le système dans cet état, soit par exemple pour un gaz parfait on peut choisir :

$$U = U(T, V, n) \quad (1.3)$$

- \* Elle est **extensive** :  $U(T, V, n) = n \times U_m(T, V)$  ;
- \* elle est **additive** ( $U_{S_1 \cup S_2} = U_{S_1} + U_{S_2}$ ).

### 1.5 La capacité thermique à volume constant $C_v$

L'énergie étant un concept fondamental, il est crucial de savoir quantifier ses variations. On sait normalement le faire pour les énergies cinétique et potentielle macroscopiques (chap M3), voyons

interne  
dépendre  
mais pour  
intro-  
suite,  
ffira et  
eu les  
possibles

comment il est possible de le faire pour l'énergie interne. On se restreint pour cette année à des systèmes fermés où l'énergie interne ne dépend que de la température, on écrit donc  $U = U(T)$ . Pour décrire de manière empirique son évolution, on introduit une grandeur appelée capacité thermique à volume constant :

### Capacité thermique à volume constant

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé la grandeur, notée  $C_V$ , telle qu'une variation d'énergie interne  $dU$  avec une variation de température  $dT$ , sans changement de volume s'écrit

$$dU = C_V dT$$

\* soit encore

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Cette grandeur s'exprime en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$  et est une **grandeur extensive**, qui *peut* dépendre de la température.

Dans le cas où  $C_V$  ne dépend pas de la température, la variation d'énergie interne s'écrit alors

$$U_f - U_i = C_V(T_f - T_i)$$

et permet de donner un sens physique à cette grandeur : elle **représente le coût énergétique à payer pour faire varier la température d'un corps d'un degré**, par exemple à  $25^\circ\text{C}$   $0,85 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$  pour l'air et  $4,2 \text{ MJ}\cdot\text{K}^{-1}$  pour l'eau liquide.

## Exercice

Vrai ou faux : plus la capacité thermique d'un corps est grande, plus ses variations de température sont grandes quand on le chauffe.

## II. Modélisation macroscopique de la matière

### II.1 Modèle du gaz parfait

#### a) Hypothèses

On considère qu'un gaz parfait est constitué d'atomes ou de molécules :

- **indéformables** (encore appelées "sphères dures") ;
- quasi-**ponctuelles** (le diamètre,  $\sim 10^{-10}$  m, est négligeable devant le libre parcours moyen, typiquement 100 nm) ;
- ne subissant **aucune interaction** : leur trajectoire sont rectilignes et les chocs entre particules sont négligés (il y a des chocs avec les parois, par contre) ;
- se déplaçant de manière **complètement isotrope** dans tout l'espace ;
- la distribution des vitesses est enfin dite **homogène et isotrope** (même vitesse moyenne, et même probabilité d'aller dans les trois directions de l'espace).

#### b) Équation d'état

### Équation d'état d'un gaz parfait

Sous ces hypothèses, on peut décrire la pression sur les parois contenant le gaz comme résultant d'un nombre incessant de chocs, de sorte que :

\* 
$$PV = nRT$$

où  $P$  est en Pascal,  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $n$  en moles,  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  constante des gaz parfaits, et  $T$  en Kelvin.

La notation  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  signifie que l'on dérive l'énergie interne selon la variable  $T$ , en laissant  $V$  constant. On parle de dérivée « partielle ».

**Remarque :** Un odg important à retenir est le volume molaire pour un gaz parfait :

$$* \quad V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1.4)$$

dans les conditions normales de température (273 K) et de pression (1 bar) (CNTP).



### Exercice

On place dans les deux compartiments d'une enceinte cylindrique la même quantité  $n$  de deux gaz parfaits monoatomiques identiques. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section  $S = 200 \text{ cm}^2$ . Initialement, les deux gaz ont même température  $T_0 = 300 \text{ K}$ , même volume  $V_0 = 10,0 \text{ L}$  et même pression  $P_0 = 10 \text{ mbar}$ , et le piston est au centre de l'enceinte.

- Calculer la quantité de matière  $n$  de gaz dans chacun des compartiments.
- On élève la température du compartiment de gauche jusqu'à  $T_F = 350 \text{ K}$  tout en maintenant la température du compartiment de droite à  $T_0$ .

- Traduire l'équilibre mécanique.
- Calculer le déplacement du piston, une fois le nouvel équilibre atteint.

1.  $n = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2.  $P_1 = P_2$ , soit en écrivant  $P_1 V_1 = nRT_F$ ,  $P_2 V_2 = nRT_0$ ,  $V_1 + V_2 = 2V_0$ , on aboutit à  $x = \frac{V_0}{S} \frac{T_F - T_0}{T_F + T_0} = 3,3 \text{ cm}$ .

### c) Énergie interne et capacité thermique

Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions, il faut juste prendre en compte l'énergie cinétique microscopique  $\langle E_{c,\text{micro}} \rangle$  et éventuellement les énergies potentielles d'interaction à l'intérieur de chaque molécule  $\langle E_{p,\text{micro}} \rangle$ , soit pour  $N$  molécules :

$$U(T, V) = N \langle E_c^{\text{moléc}} \rangle + N \langle E_p^{\text{moléc}} \rangle \quad (1.5)$$

Ces termes ne dépendent alors pas du volume, ce qui amène à une loi :

#### Première loi de Joule

L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température, et non du volume, c'est-à-dire  $U_m(T, V) \rightarrow U_m(T)$

On peut même aller plus loin pour un gaz parfait monoatomique, c'est-à-dire un gaz comportant que des atomes simples (cas des gaz nobles par exemple) : il n'y a pas d'interaction vu qu'il n'y a qu'un atome :  $\langle E_p^{\text{moléc}} \rangle = 0$ . On peut relier l'énergie cinétique microscopique à la température via :

$$\langle E_c^{\text{moléc}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.6)$$

où  $k_B$  est appelée constante de Boltzmann et vaut  $k_B = \frac{R}{N_A}$ .

- \* On introduit alors la vitesse "efficace", appelée **vitesse quadratique moyenne** :

$$* \quad v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (1.7)$$

dont l'ordre de grandeur typique est  $v^* \sim 1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ .

D'où l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique :

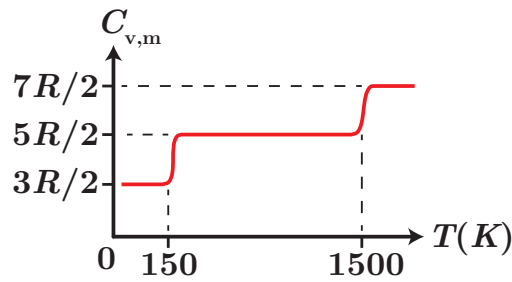
$$U_{\text{GP,mono}} = \frac{3}{2} N k_B T = \boxed{\frac{3}{2} n R T} \quad (1.8)$$

- \* La capacité thermique à volume constant s'écrit alors :

$$\boxed{C_v = \frac{3}{2} n R} \quad (1.9)$$

et la capacité thermique molaire est une constante  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , vérifiée expérimentalement.

Pour des gaz plus complexes, la valeur précédente n'est plus vérifiée du fait des interactions à l'intérieur de chaque molécule, mais on constate expérimentalement que pour de nombreux gaz courants la valeur est quand même constante sur une grande plage de température. C'est par exemple le cas des gaz diatomiques ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,...).



Il faut compter, aux températures usuelles une énergie cinétique supplémentaire due à des **rotations**, soit pour un gaz parfait diatomique :

$$C_{v,\text{dia}} = \frac{5}{2}nR \implies U_{\text{GP, dia}} = \frac{5}{2}nRT \quad (1.10)$$

Aux plus hautes températures, il faut prendre en compte les **vibrations** possibles (détectées en spectroscopie infra-rouge).

#### d) Limite de validité de l'équation d'état

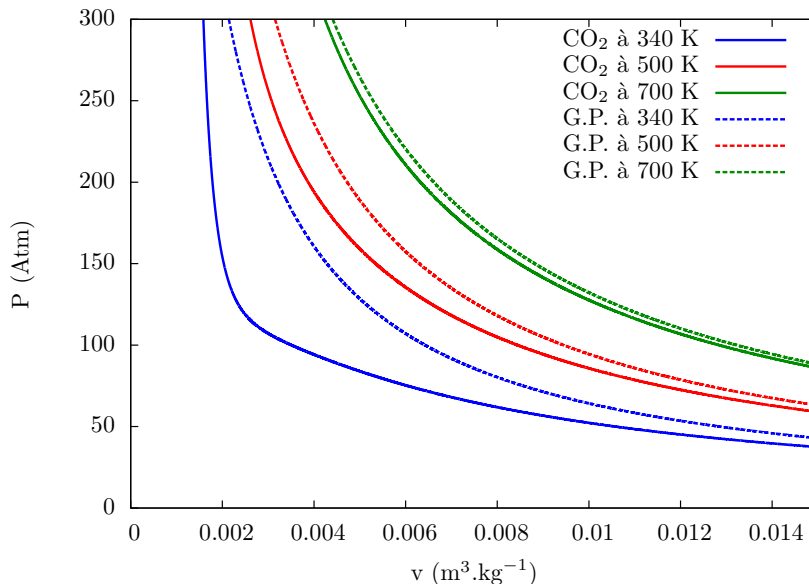
En réalité le gaz parfait n'est qu'un modèle fonctionnant assez bien dans certaines conditions de température et de pression, mais on s'en éloigne rapidement du fait d'interactions. Une représentation très classique permettant de se rendre compte de la différence entre le modèle et la réalité s'appelle le **diagramme de Clapeyron** : cela consiste à représenter dans le plan  $(P, v)$  (ou  $(P, V)$ ) les **isothermes** du fluide considéré, c'est-à-dire les courbes donnant la pression en fonction du volume massique pour une température fixée. Pour un gaz parfait,

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \iff P = \frac{RT}{v} \quad (1.11)$$

avec  $v = \frac{V}{m}$ , l'allure attendue est donc une **branche d'hyperbole**. En réalité on constate que le gaz réel (traits pleins sur la courbe ci-après) est proche mais reste en-dessous de la courbe d'un gaz parfait (en pointillés). C'est prévisible, la pression diminue du fait des interactions légèrement attractives entre particules.

#### À retenir

À faible pression ou aux hautes températures, le gaz réel tend à avoir le comportement d'un gaz parfait.



## II.2 Cas des phases condensées indilatables et incompressibles (PCII)

### a) Modèle des PCII

Ce terme regroupe les corps à l'état solide et à l'état liquide. Cette dénomination est en rapport avec la grande masse volumique des solides et liquides en comparaison des gaz : typiquement un facteur 1000. Par exemple pour l'eau, le volume molaire est de  $V_m = \frac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  sous forme liquide, à comparer avec le volume molaire dans les CNTP pour un gaz parfait, donné précédemment et valant  $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### PCII et équation d'état

\* Dans la plupart des situations on peut considérer que les phases condensées sont incompressibles (insensibles aux contraintes mécaniques = forces de pression) et indilatables (insensibles aux contraintes thermiques) et donc on écrit l'équation d'état :

$$V = nV_{0,m} \quad (1.12)$$

où  $V_{0,m}$  est homogène à un volume molaire et est une constante.

Les effet de dilata-tion ou compression sont par contre né-cessaire pour traiter la propagation du son et la dilatation dans un thermomètre sous l'effet de la variation de température.

## II.3 Énergie interne et capacité thermique

Du fait du volume constant pour un système de quantité de matière donné, le volume perd son statut de variable et donc l'énergie interne molaire vérifie également la première loi de Joule :  $U_m = U_m(T)$ .

D'autre part on définit également une capacité thermique, mais il est quasi-impossible de la prévoir théoriquement, on conduit alors des mesures expérimentales. Quelques exemples sont néanmoins à connaître :

- \* la capacité thermique massique de l'eau liquide est  $c_{\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  (soit  $C_{\text{eau},m} = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  élevée par rapport aux gaz, mais l'eau est un liquide de capacité thermique particulièrement élevée) ;
- pour de nombreux solides  $C_{v,m} = 3R$  et constitue la loi de empirique de Dulong et Petit.



### Exercice

Un verre (masse  $m_1 = 200 \text{ g}$ ) d'eau chaude ( $V = 150 \text{ mL}$ ) à  $T_1 = 60^\circ\text{C}$  est placé dans une pièce de volume  $200 \text{ m}^3$  à température ambiante de  $T_2 = 20^\circ\text{C}$ . La pression est de  $1,0 \text{ bar}$ . L'air est considéré comme un gaz parfait diatomique. On donne  $c_{\text{verre}} = 0,72 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

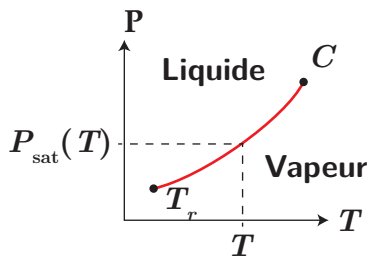
1. Calculer la variation d'énergie interne de l'ensemble verre + eau. Interpréter le signe.
2. On précise que la variation d'énergie interne de l'air est l'opposée à celle calculée précédemment. Quelle est alors la variation de température de l'air ? Conclure.
1. Énergie interne additive, d'où :  $\Delta U = (m_1 c_{\text{verre}} + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}})(T_2 - T_1) = -31 \text{ kJ}$ .
2.  $n_{\text{air}} = \frac{PV}{RT} = 8 \cdot 10^3 \text{ mol}$ . D'Onc  $T_{\text{air}} = T_2 + \frac{-\Delta U}{n_{\text{air}} \cdot \frac{5}{2} R} = 20,2^\circ\text{C}$ . Soit une très faible augmentation, signe que l'air ambiant joue plutôt le rôle de thermostat.

## III. Corps pur diphasé en équilibre

### III.1 Rappels et motivation de l'étude des corps diphasés

Dans toute la suite, nous allons nous intéresser exclusivement au cas de l'**équilibre liquide-vapeur**. Nous avons déjà vu au chapitre TM1 les différents états de la matière, en particulier via le diagramme  $(P, T)$  où différentes frontières séparent ces états.





Rappel : sur un diagramme représentant  $P$  en fonction de  $T$  pour le cas de l'équilibre liquide-vapeur, on observe une frontière décrite par une fonction  $P = P_{\text{sat}}(T)$  appelée pression de vapeur saturante. Pour un système contenant un corps pur à la température  $T$  et la pression  $P$  :

- si  $P < P_{\text{sat}}$ , le système ne contient que de la vapeur dite "sèche" (pas de liquide) ;
- si  $P > P_{\text{sat}}$ , le système ne contient que du liquide ;
- si enfin  $P = P_{\text{sat}}(T)$  le système contient à la fois liquide et vapeur.

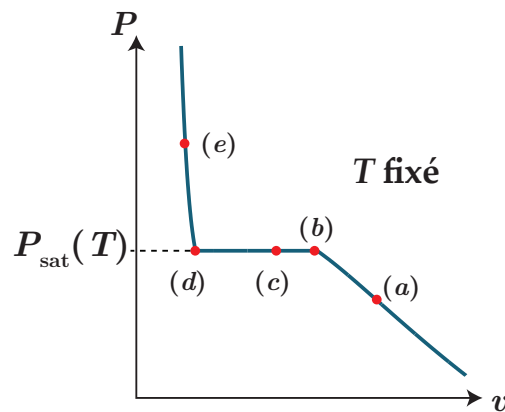
Le dernier cas constitue par exemple l'état de l'eau contenue dans une cocotte-minute suffisamment remplie d'eau liquide avant chauffe. Néanmoins pour décrire entièrement le système, il manque une information : la proportion de liquide et de vapeur.

Nous allons chercher à **décrire** de manière un peu plus détaillée un tel système diphasé, qui intervient dans de nombreuses machines thermodynamiques (centrales thermiques, réfrigérateur, etc.)

### III.2 Diagramme de Clapeyron d'un corps pur diphasé

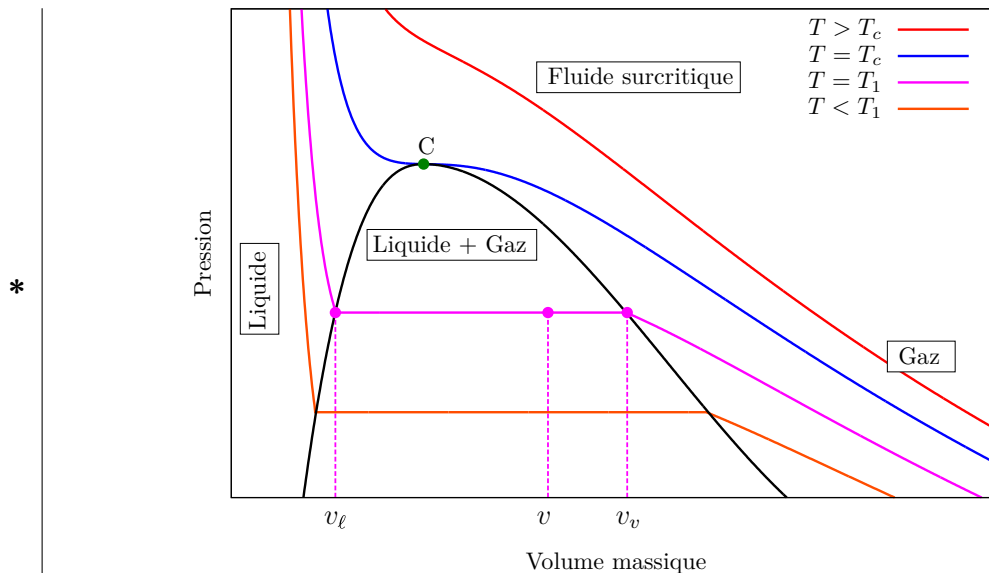
On se sert alors du diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) représentant la pression en fonction du volume massique. Expérimentalement, il est possible de suivre la pression en fonction du volume massique que l'on diminue progressivement pour un système fermé (par exemple une enceinte avec un piston). On observe alors plusieurs phases lorsque  $v$  décroît :

Pour les puristes, on parle de diagramme de Clapeyron pour les variables  $(P, v)$  et de diagramme de Watt pour les variables  $(P, V)$ .



- \* |
- un état de vapeur seule ( $a$ ) conduisant à l'apparition de la première goutte de liquide en ( $b$ ) ;
  - le changement d'état commence alors à se produire, à  $P = P_{\text{sat}}(T)$  constant, il y a alors apparition d'un plateau de pression constante, jusqu'à l'état ( $d$ ) où toute la vapeur s'est liquéfiée ;
  - une augmentation beaucoup plus brutale de la pression dès lors qu'on n'a que du liquide ( $e$ ).

On peut réaliser un ensemble de courbes pour différentes températures, on aboutit alors à un graphique très caractéristique, à connaître :



Différentes isothermes comme celle précédente sont représentées (la température des isothermes croît avec la pression), définissant des courbes et zones notables :

- **liquide** : dans cette zone, le volume massique est faible, c'est-à-dire sa densité importante ;
- **gaz / vapeur** : c'est l'inverse, on parle souvent de "vapeur sèche" faisant référence au fait qu'il n'y a pas de liquide en équilibre avec la vapeur ;
- **fluide surcritique** : zone délimitée par  $T > T_c$ , au dessus de l'isotherme possédant un point d'inflexion où un corps pur est à l'équilibre à l'état surcritique ;
- **liquide et gaz** : corps pur à l'équilibre avec deux phases qui coexistent ;
- la **courbe de saturation** (forme en cloche) correspond à la délimitation de tous les paliers horizontaux, la portion de gauche étant appelée **courbe d'ébullition** car en ce point apparaît la première bulle de vapeur si le système est initialement liquide, et **courbe de rosée** pour la portion de droite car la première goutte de liquide apparaît en ce point si initialement le système est gazeux.

### III.3 Description d'un mélange diphasé

Les différents états sur un plateau horizontal lors de l'équilibre liquide-vapeur peuvent être décrits par certaines grandeurs appelées des **titres massiques** (on peut aussi en définir des molaires) en vapeur ou en liquide, respectivement

$$w_v = \frac{m_v}{m_\ell + m_v} \quad \text{et} \quad w_\ell = \frac{m_\ell}{m_\ell + m_v} \quad (1.13)$$

sachant que  $w_v + w_\ell = 1$ . On peut alors connaître ce titre en fonction du point sur le palier :

#### Théorème des moments

Le titre massique en vapeur s'exprime de la forme suivante :

$$w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} = \frac{ML}{VL} \quad (1.14)$$

où  $v_\ell$  est le volume massique du liquide saturant seul (lorsque  $w_v = 0$ ), et  $v_v$  est le volume massique de la vapeur saturante seule (lorsque  $w_v = 1$ ). On peut transposer cette expression au cas de  $w_\ell$ .

## Démonstration

Pour le démontrer, on part de l'expression du volume massique en un point donné du plateau :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_v + V_\ell}{m_v + m_\ell} = \left( \frac{m_v}{m_v + m_\ell} \right) v_v + \left( \frac{m_\ell}{m_v + m_\ell} \right) v_\ell \quad (1.15)$$

par simple définition des volumes massiques. Nous introduisons ensuite  $w_v$  et  $w_\ell$  :

$$v = w_v v_v + w_\ell v_\ell = w_v v_v + (1 - w_v) v_\ell \quad (1.16)$$

(encadré car parfois utile aussi). On tire de cette équation l'expression de  $w_v$  :

$$w_v = \frac{v - v_\ell}{v_v - v_\ell} \quad (1.17)$$

### III.4 Application au stockage des fluides

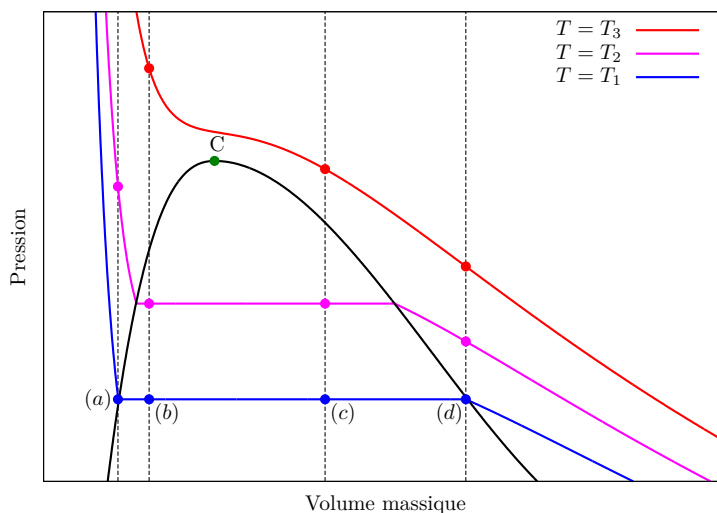
Notons de prime abord la **différence de pente** des isothermes lorsqu'on se trouve dans une zone liquide ou gaz :

- pente très élevée pour la partie liquide, retraduisant le modèle de la PCII où le fluide est difficilement compressible car une augmentation de pression influe très peu sur le volume massique (et donc *a fortiori* sur le volume) ;
- pente très faible pour la partie gazeuse, soulignant bien le caractère fortement compressible d'un gaz.

Le **stockage des fluides** est guidé par le diagramme de Clapeyron. En effet, le fluide est généralement stocké sous pression sous forme liquide, en équilibre avec du gaz. Néanmoins il faut prendre garde au choix de la composition du mélange, car en cas d'échauffement de la bouteille, le fluide stocké évolue à volume massique constant, donc le long d'une verticale sur le diagramme de Clapeyron, d'une isotherme à une autre :

- si le point correspondant au stockage est bien à droite du point critique (point (c) ou (d)), la pression augmente faiblement ;
- s'il se trouve à gauche (point (a) ou (b)), l'échauffement peut mener à une augmentation considérable de la pression, et donc possiblement l'explosion de la bouteille.

Par conséquent un fluide sous pression **doit** avoir un volume massique supérieur au volume massique au point critique  $v_c$  pour ne pas risquer d'explosions en cas d'échauffement.



# Exercices

## 1.1 Air dans une pièce

On considère une pièce de 10 mètres sur 10 mètres, de hauteur 2,50 mètres. La température de la pièce est de  $20^\circ\text{C}$ , et la pression est de 1 bar. On donne  $M(\text{O}_2) = 32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{N}_2) = 28\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On donne  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. Calculer la masse molaire moyenne  $M_{\text{air}}$  de l'air (résultat à connaître par ailleurs).
2. Calculer la masse  $m$  d'air contenue dans la pièce en supposant que l'air est assimilable à un gaz parfait.
3. Quelle est l'énergie cinétique totale des molécules du gaz contenue dans cette pièce ?

## 1.2 Équilibre thermique d'un système

Une enceinte rigide de volume  $V_0 = 20\text{ L}$  parfaitement calorifugée (ne permettant pas d'échange thermique avec l'extérieur) et de capacité thermique négligeable contient un gaz parfait diatomique à la température  $T_0 = 21^\circ\text{C}$  sous la pression  $P_0 = 1,0\text{ bar}$ . On introduit également dans l'enceinte un bloc de cuivre de masse  $m = 100\text{ g}$ , de masse volumique  $\rho = 8,96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et de capacité thermique massique  $c = 0,385\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La température initiale du bloc de cuivre est  $T_1 = 200^\circ\text{C}$ .

1. Vérifier que l'on peut négliger le volume occupé par le cuivre devant celui du gaz.
2. Quelles propriétés vérifient la fonction d'état énergie interne ?
3. Exprimer la variation d'énergie interne totale du système en fonction de la température d'équilibre final  $T_F$  (inconnue) et des autres données du problème.
4. Nous verrons un peu plus tard que pour un système isolé,  $\Delta U = 0$ . En déduire la température et pression finale de l'enceinte.
5. On réalise la même expérience en utilisant une enceinte fermée par un piston mobile placé au contact de l'extérieur, de pression constante  $P_0$ . À votre avis, qu'est-ce que cela va changer qualitativement sur le bilan énergétique du système ?

## 1.3 Coup de pompe ?

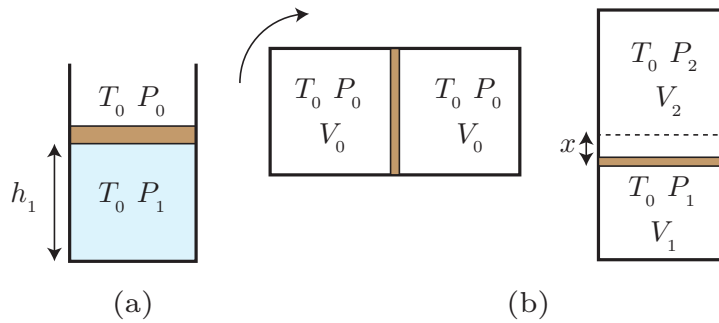
Estimer combien de coups de pompe il est nécessaire de réaliser pour doubler la pression à l'intérieur d'un pneu de voiture. On introduira certains ordres de grandeurs cohérents.

## 1.4 Chauffe-eau solaire

On se propose de déterminer le temps que met un chauffe-eau solaire de  $4\text{ m}^2$  pour chauffer l'eau d'un réservoir de 200 L de  $20^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ . On modélise les pertes (rendement de conversion imparfait) par un rendement de  $\eta = 80\%$ . On précise la distance Terre-Soleil :  $d_{TS} = 150\cdot 10^6\text{ km}$ , et la puissance totale émise par le Soleil  $P_S = 386\cdot 10^{24}\text{ W}$ , dans toutes les directions de l'espace. On suppose enfin que l'énergie reçue de la conversion d'énergie est sous forme d'énergie interne. Calculer l'ordre de grandeur du temps de chauffe.

## 1.5 Équilibre de pression ★

Considérons dans un premier temps la situation  $a$  d'une enceinte cylindrique verticale contenant une quantité de matière  $n$  de gaz parfait à la pression  $P_1$  surmontée par un piston de masse  $m$  et de section  $S$ . Le milieu extérieur se trouve à température et pression constantes  $T_0$  et  $P_0$ .



- Déterminer la hauteur  $h_1$  du piston à l'équilibre en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_0$ ,  $m$ ,  $g$ ,  $S$  et  $P_0$ .

Compliquons un peu... On considère maintenant la situation (b) d'une enceinte constituée de deux parties de volume  $V_0 = 10,0\text{L}$  contenant la même quantité de gaz  $n$  (considéré comme parfait). Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section  $S = 200\text{cm}^2$  et masse  $m = 500\text{g}$  se déplaçant sans frottements. La pression initiale dans les deux compartiments vaut  $P_0 = 10\text{mbar}$ . Initialement, le piston est à l'équilibre, et on place l'enceinte à la verticale. La température du gaz est de  $T_0 = 300\text{K}$ .

- Calculer la pression dans le compartiment inférieur à l'état d'équilibre, en supposant que la température soit inchangée. On déterminera dans un premier temps un polynôme de degré 2 sur la pression finale du compartiment inférieur  $P_1$  ne faisant intervenir que  $P_0$ ,  $m$ ,  $g$  et  $S$  que l'on résoudra.
- En déduire alors le déplacement du piston par rapport à sa position initiale. On négligera l'épaisseur du piston.

## 1.6 Stockage dans un ballon d'eau chaude

On souhaite stocker une masse  $m$  d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisée par une cuve fermée, indéformable et de volume  $V_0 = 200\text{L}$ . Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue à  $T_i = 333\text{K}$  passe à la température  $T_f = 773\text{K}$ . La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

- Lorsqu'il est presque vide, le ballon contient  $400\text{g}$  d'eau.
  - En utilisant le diagramme de Clapeyron, déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à  $T_i$ .
  - Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel? Déterminer la pression  $P_f$  correspondante et commenter.
- Le ballon est maintenant plein et contient  $100\text{kg}$  d'eau. Reprendre les questions précédentes et déterminer la pression  $P_2$  à l'issue de l'échauffement. Conclusion?

Diagramme ( $P,v$ ) de l'eau

