

# CHAPITRE 21

## Description des systèmes thermodynamiques à l'équilibre

La thermodynamique étudie les états de la matière et ses transformations *via* des échanges d'énergie. Elle repose sur deux principes fondamentaux que l'on présentera dans les chapitres suivants. En premier lieu on définit la notion d'équilibre thermodynamique et on introduit les grandeurs physiques qui permettent de le décrire. Afin de limiter les développements mathématiques on s'appuie sur des modèles simples et idéalisés des solides, liquides et gaz.

### 1 Système et état d'équilibre thermodynamique

#### 1.1 Échelles d'étude

##### 1.1.1 Échelle microscopique et macroscopique

La matière est constituée de fragments élémentaires, les atomes et les molécules. Les objets que nous manipulons au quotidien en contiennent une quantité immense (un gramme de matière contient environ  $10^{23}$  particules). Tout ce que nous savons d'un matériau peut être expliqué en analysant les interactions qu'ont entre eux les constituants élémentaires : c'est **l'échelle microscopique**. Dans la limite d'un très grand nombre de particules, ces interactions font émerger des propriétés d'ensemble, celles auxquelles nous avons accès avec nos sens : c'est **l'échelle macroscopique**.

- à l'échelle microscopique la matière est lacunaire et, en physique classique, on la décrit à l'aide de grandeurs mécaniques associées aux particules élémentaires individuelles : vitesse, quantité de mouvement, énergie cinétique, potentielle, etc.
- à l'échelle macroscopique la matière est continue et on la décrit avec des propriétés d'ensemble : masse, volume, température, pression, masse volumique, quantité de matière, etc.

#### Densité particulaire

La densité particulaire est une grandeur macroscopique définie comme le rapport du nombre de particules  $N$  contenue dans le système et de son volume  $V$ . La densité particulaire s'exprime en  $m^{-3}$ .

$$n^* = \frac{N}{V}$$

Remarque : À l'heure actuelle la description microscopique de la matière s'appuie sur les lois de la physique quantique, qui ont été formulées au début du XX<sup>e</sup> siècle. Il est toutefois possible de proposer des modélisations microscopiques pertinentes à l'aide de la physique classique, comme ce fut par exemple le cas des travaux de MAXWELL ou de BOLTZMANN au XIX<sup>e</sup> siècle.

En thermodynamique on mesure la taille caractéristique associée à l'échelle microscopique à l'aide du *libre parcours moyen*  $\ell$ , défini comme la distance moyenne parcourue par une particule élémentaire entre deux chocs avec ses voisins. À température ambiante elle est typiquement de l'ordre de  $10^{-10}$  m pour les liquides et de  $10^{-7}$  m pour les gaz.

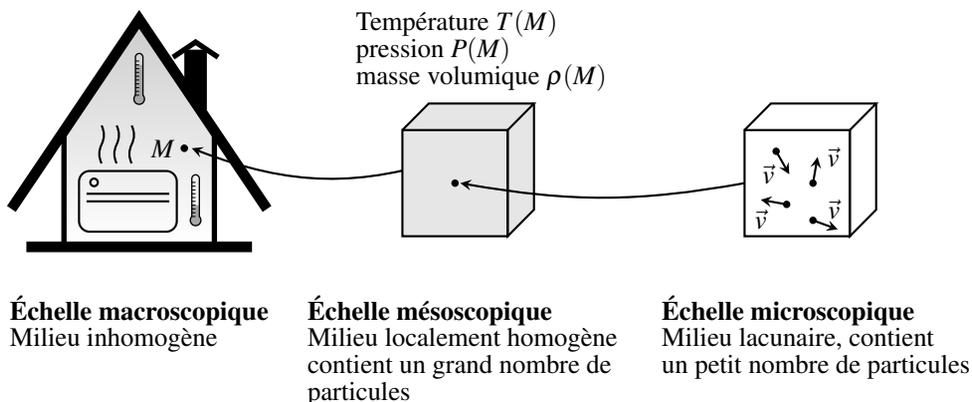
### 1.1.2 Échelle mésoscopique

Il existe des grandeurs macroscopiques qui peuvent être inhomogènes au sein d'un même matériau. Par exemple la température de l'air d'une pièce peut varier d'un endroit à l'autre et par conséquent sa densité aussi, la pression dans un verre d'eau est plus importante au fond du verre qu'à la surface.

Pour décrire de façon satisfaisante ces inhomogénéités il faut utiliser des grandeurs **locales**, c'est-à-dire qui sont définies **en chaque point du système**. Par exemple on parlera en un point  $M$  du système de la température  $T(M)$ , la pression  $P(M)$  ou la masse volumique  $\rho(M)$ . Il semble toutefois contradictoire de définir des grandeurs macroscopiques en un point, qui par définition est de volume nul. En pratique on utilise comme "point" de l'espace un volume élémentaire dont la taille est :

- suffisamment petite comparée à l'échelle macroscopique pour être assimilée à un volume homogène de taille négligeable ;
- suffisamment grande comparée à l'échelle microscopique pour contenir un très grand nombre de particules et ainsi pouvoir définir des grandeurs qui mesurent un comportement d'ensemble.

L'échelle de description doit donc être intermédiaire entre l'échelle microscopique et macroscopique : c'est **l'échelle mésoscopique**.



Remarque : En première année on traite essentiellement le cas de systèmes homogènes. Ainsi les grandeurs locales comme la température et la pression sont les mêmes en tout point du système. On peut alors parler de la température et de la pression du système entier. On verra toutefois comment étudier les inhomogénéités de pression engendrées par le champ de pesanteur terrestre dans le chapitre 26 : "Statique des fluides".

## 1.2 Application : relations entre grandeurs macroscopiques

### Application 1

1. Dans les conditions usuelles de température et de pression, le volume molaire de la vapeur d'eau vaut  $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer la masse volumique et la densité particulaire de cette vapeur d'eau.
2. Le mercure, liquide à température ambiante, a une masse volumique  $\rho = 13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Calculer le nombre d'atomes dans un volume de mercure  $V = 1,0 \text{ L}$ .
3. Exprimer, en fonction de la densité particulaire  $n^*$  d'un matériau, le volume moyen  $\delta V$  occupé par une particule unique. La distance moyenne entre deux particules peut être définie comme la dimension des côtés de ce volume  $\delta V$ , que l'on assimilera à un cube. Faire l'application numérique pour la vapeur d'eau et le mercure. Comparer aux ordre de grandeur du libre parcours moyen donnés au paragraphe précédent.

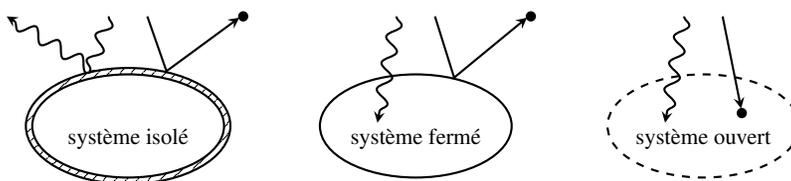
*Données* : Masse molaire de l'eau :  $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et du mercure :  $201 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , constante d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

## 1.3 Système thermodynamique

En thermodynamique le monde se divise en deux : d'un côté le système d'étude et de l'autre le reste de l'univers, appelé *milieu extérieur*. Il peut y avoir des échanges de matière ou d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

### Système isolé, fermé, ouvert

- Un système **isolé** n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système **fermé** peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur, mais pas de matière.
- Un système **ouvert** peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.



Remarque : Le programme de thermodynamique de première année porte essentiellement sur les systèmes fermés, dont la quantité de matière reste constante. On verra toutefois des exemples de systèmes ouverts dans ce chapitre, notamment le cas classique de la pompe à air.

## 1.4 État d'équilibre thermodynamique

Un système est en état d'équilibre thermodynamique si :

- son état est **stationnaire**, c'est-à-dire que les grandeurs qui le caractérisent sont indépendantes du temps ;
- il n'y a plus de transfert **d'énergie ou de matière** avec le milieu extérieur.

Toute grandeur qui caractérise les propriétés d'un système en équilibre thermodynamique s'appelle une **variable d'état**. On peut citer le volume, la pression, la température ou encore la quantité de matière.

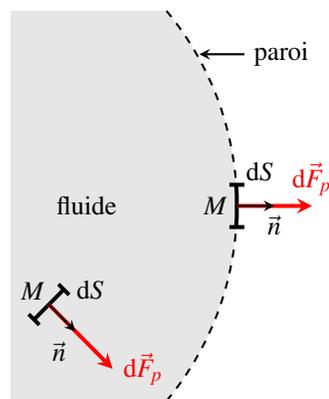
## 1.5 Pression dans un fluide

Un fluide (liquide ou gaz) exerce une action mécanique sur les parois du récipient qui le contient. Cette action s'interprète à l'échelle microscopique par les chocs entre les constituants élémentaire du fluide et les parois. À l'équilibre thermodynamique on définit la pression locale  $P(M)$  en délimitant une portion mésoscopique de paroi, centrée sur le point  $M$ , d'aire infinitésimale  $dS$  (voir figure ci-contre). La force exercée par le fluide sur cette surface élémentaire, appelée *force pressante*, s'écrit :

$$d\vec{F}_p = P(M) dS \vec{n}$$

avec  $\vec{n}$  un vecteur unitaire orthogonale à la surface et orienté vers l'extérieur.

Cette relation définit la pression du fluide en un point  $M$  de la paroi. Elle se généralise à n'importe quel point à l'intérieur du fluide, il suffit pour cela d'imaginer une surface orientée élémentaire virtuelle centrée sur un point quelconque et d'évaluer la force pressante que le fluide exercerait sur elle.

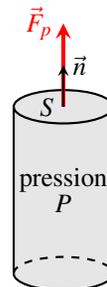


### Pression uniforme et surface plane

On souhaite déterminer la force pressante résultante  $\vec{F}_p$  qui s'exerce sur une surface macroscopique  $S$ . Dans ce chapitre on s'en tient exclusivement au cas d'un fluide à l'équilibre thermodynamique, dans lequel la pression  $P$  est uniforme, et qui exerce une force pressante sur une surface plane. Dans ce cas la force a pour expression :

$$\vec{F}_p = PS\vec{n}$$

avec  $\vec{n}$  un vecteur unitaire orthogonal à la surface orienté vers l'extérieur.



L'unité SI de pression est le **Pascal** ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Il existe d'autres unités usuelles :

- le *bar* :  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  ;
- le *millimètre de mercure*, également appelé le *torr* :  $1 \text{ torr} = 133 \text{ Pa}$ .

## 1.6 Agitation thermique, température

Même si un corps en équilibre thermodynamique est au repos macroscopique, ses constituants élémentaires sont en mouvement perpétuel et aléatoire à l'échelle microscopique : c'est l'*agitation thermique*. La température d'un corps mesure, à un facteur près, l'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique des particules qui le composent. Elle ne peut être que positive, et tend vers zéro dans la limite où il n'y a aucune agitation thermique, c'est-à-dire lorsque les constituants élémentaires sont parfaitement immobiles les uns par rapport aux autres.

L'unité SI de température est le **kelvin** (K), mais on utilise couramment le *degré Celsius* :  $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$ . On appelle parfois "température absolue" la valeur mesurée en kelvin, toujours positive, pour la différencier de celle mesurée en degré Celsius, dont le zéro est choisi pour coïncider avec la température de fusion de la glace à pression atmosphérique.

## 1.7 Grandeur intensive ou extensive

Imaginons deux systèmes ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) en équilibre thermodynamique et  $X$  une variable d'état quelconque. On note respectivement  $X_1$  et  $X_2$  leur valeur à l'équilibre pour les systèmes ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ). On définit également le système ( $S$ ) =  $\{(S_1) + (S_2)\}$ .

### Variable d'état extensive ou intensive

- On dit que  $X$  est une variable d'état **extensive** si elle est définie pour le système ( $S$ ) et vaut :  $X = X_1 + X_2$ .
- On dit que  $X$  est une variable d'état **intensive** si elle n'est pas définie pour le système ( $S$ ) ou bien si elle est définie mais que  $X \neq X_1 + X_2$ .

Exemple 1 : Si ( $S_1$ ) contient une masse  $m_1$  et ( $S_2$ ) une masse  $m_2$  alors la masse de ( $S$ ) est définie et vaut  $m = m_1 + m_2$ . **La masse est une grandeur extensive**. On peut également citer la quantité de matière ou le volume.

Exemple 2 : Si ( $S_1$ ) est à la température  $T_1$  et ( $S_2$ ) à la température  $T_2 \neq T_1$  alors la température de ( $S$ ) n'est pas définie. **La température est une grandeur intensive**. Le même raisonnement s'applique à la pression.

Exemple 3 : Si ( $S_1$ ) a une masse volumique  $\rho_1 = \frac{m_1}{V_1}$  et ( $S_2$ ) une masse volumique  $\rho_2 = \frac{m_2}{V_2}$  alors la masse volumique de ( $S$ ) est définie et vaut :  $\rho = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2} \neq \frac{m_1}{V_1} + \frac{m_2}{V_2}$  donc  $\rho \neq \rho_1 + \rho_2$ . **La masse volumique est une grandeur intensive**. C'est également le cas de la masse molaire ou du volume molaire.

Remarque : On obtient une grandeur intensive quand on effectue le quotient de deux grandeurs extensives (masse volumique  $\rho = \frac{m}{V}$ , volume molaire  $V_m = \frac{V}{n}$ , etc).

### Grandeurs molaires et massiques

À toute grandeur extensive  $A$  on peut associer deux quantités intensives :

- la grandeur *molaire*  $A_m = \frac{A}{n}$ ;
- la grandeur *massique*  $a = \frac{A}{m}$ .

On utilise conventionnellement ces notations (majuscule  $A$  pour la grandeur extensive, minuscule  $a$  pour la grandeur massique et  $A_m$  pour la grandeur molaire).

Exemple : Volume  $V$  (en  $\text{m}^3$ ), volume massique  $v = \frac{V}{m}$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ), volume molaire  $V_m = \frac{V}{n}$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Il existe une exception : la masse est notée  $m$  et la masse molaire  $M$  (il n'y a évidemment pas de masse massique !).

## 1.8 Équation d'état

Toute relation mathématique entre différentes variables d'état est appelée *équation d'état*. Elle s'écrit généralement en fonction de la pression, du volume et de la température du système.

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

## 1.9 Modèle du gaz parfait

Un gaz parfait est un modèle idéalisé de gaz dans lequel on effectue les hypothèses simplificatrices suivantes à l'échelle microscopique. Les constituants élémentaires du gaz :

- n'ont **aucune interaction à distance** ;
- ont une **taille négligeable** comparée à leur libre parcours moyen ;
- se déplacent dans des **directions aléatoires**.

On définit la température  $T$  d'un gaz parfait à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}mu^2$$

avec  $m$  la masse des particules supposées toutes identiques,  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  la *vitesse quadratique moyenne* des particules et  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  la *constante de Boltzmann*.

Remarque : À l'aide d'un modèle microscopique il est possible de démontrer que la pression d'un gaz parfait vaut :

$$P = \frac{1}{3}n^*mu^2$$

avec  $n^*$  la densité particulaire.

### Équation d'état des gaz parfaits

On admet que les hypothèses formulées à l'échelle microscopique permettent d'établir l'équation d'état des gaz parfaits sous la forme suivante :

$$PV = nRT$$

avec :

- $P$  la pression en **Pa** ,
- $V$  le volume en **m<sup>3</sup>** ,
- $n$  la quantité de matière en **mol** ,
- $T$  la température en **kelvin** ,
- $R = k_B \cdot \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  la *constante des gaz parfaits*.

Remarque : Dans un gaz réel il existe des interactions électrostatiques à distance entre les particules. Elles sont toutefois beaucoup plus faibles que dans un liquide. Malgré son caractère idéal le modèle du gaz parfait est une très bonne approximation du comportement de la plupart des gaz réels dans les conditions usuelles de température et de pression.

## 1.10 Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

Ce modèle décrit de façon très simplifiée le comportement des liquides et des solides.

### Équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable

Le volume d'une quantité donnée est constant. **Il ne varie ni avec la température, ni avec la pression.** L'équation d'état d'un tel corps s'écrit sous la forme :

$$V = nV_m$$

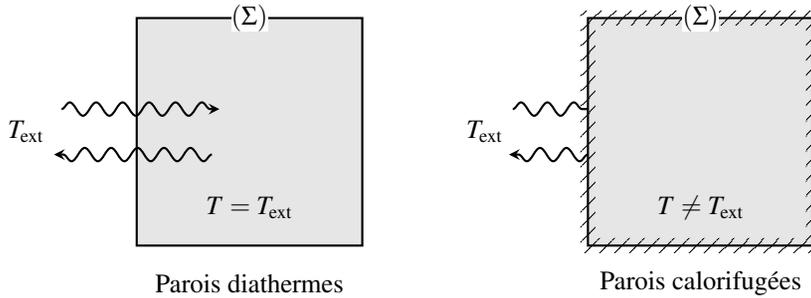
avec  $V_m$  le volume molaire du corps, indépendant de  $P$  et  $T$ .

## 2 Équilibre thermodynamique d'un gaz parfait

### 2.1 Équilibre thermique

On considère un système séparé du milieu extérieur par une interface ( $\Sigma$ ). Si la température extérieure  $T_{\text{ext}}$  est différente de la température interne du système  $T$ , il peut apparaître un transfert d'énergie à travers ( $\Sigma$ ) qu'on appelle *transfert thermique*.

On parle d'*équilibre thermique* lorsque tous les transferts thermiques susceptibles de se produire sont terminés.



### Parois diathermes ou calorifugées

- $(\Sigma)$  est dite **diatherme** si elle est perméable aux transferts thermiques. Dans ce cas l'équilibre thermique se traduit par une égalité des températures de part et d'autre de l'interface :  $T = T_{\text{ext}}$ .
- $(\Sigma)$  est dite **calorifugée** (ou **athermane**) si elle interdit les transferts thermiques. Dans le cas le système peut se trouver en équilibre thermique interne à une température différente de celle du milieu extérieur :  $T \neq T_{\text{ext}}$  a priori.

## 2.2 Équilibre mécanique

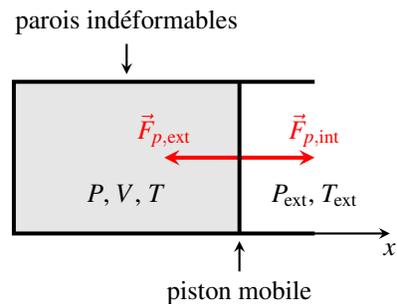
On considère un gaz séparé du milieu du milieu extérieur par une interface qui possède au moins **une pièce mobile** (généralement un piston qui peut se translater rectilignement). On dit que le système est en équilibre mécanique lorsque le piston est immobile, c'est-à-dire lorsque la résultante des forces qui s'exercent sur lui est nulle :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext} \rightarrow \text{piston}} = \vec{0}$$

### 2.2.1 Équilibre horizontal

On considère une enceinte fermée par un piston mobile de section  $S$  pouvant se translater horizontalement. À l'équilibre la pression interne est  $P$  et la pression de l'atmosphère extérieure est  $P_{\text{ext}}$ .

On montre que l'équilibre mécanique du piston se traduit par une relation simple entre les pressions  $P$  et  $P_{\text{ext}}$ .



Le piston est soumis aux forces pressantes  $\vec{F}_{p,\text{int}}$  et  $\vec{F}_{p,\text{ext}}$  exercées par les gaz de part et d'autre. Il est également soumis à son poids, orthogonal à l'axe  $(Ox)$  et compensé par la réaction exercée par les parois de l'enceinte, on n'en tiendra pas compte par la suite. On exprime les forces pressantes en utilisant la formule du paragraphe 1.5 :  $\vec{F}_{p,\text{int}} = PS\vec{u}_x$  et  $\vec{F}_{p,\text{ext}} = -P_{\text{ext}}S\vec{u}_x$ .

On traduit l'équilibre mécanique du piston ( $\Sigma \vec{F} = \vec{0}$ ) en projetant sur l'axe ( $Ox$ ) :

$$PS - P_{\text{ext}}S = 0 \iff \boxed{P = P_{\text{ext}}}$$

À l'équilibre mécanique les pressions sont identiques de part et d'autre du piston.

Remarque : Si le piston n'est pas mobile (il peut par exemple être bloqué par des cales), le gaz dans l'enceinte peut être en équilibre mécanique interne à une pression différente de  $P_{\text{ext}}$ .

### 2.2.2 Équilibre vertical

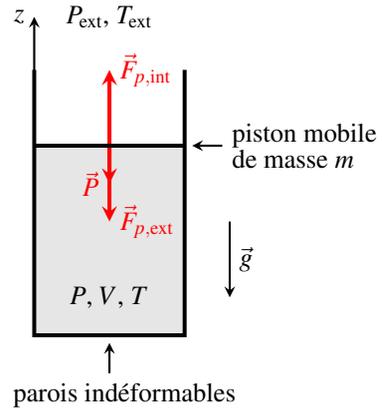
On considère désormais que le piston de section  $S$  possède une masse  $m$  et peut se translater verticalement. Pour que le piston soit en équilibre il faut que la force pressante exercée par le gaz interne compense non seulement celle de l'atmosphère mais également **le poids du piston**. On s'attend donc à ce que la pression interne soit supérieure à la pression extérieure. On le démontre par le calcul.

Le piston est soumis à son poids  $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$ , à la force pressante du gaz interne  $\vec{F}_{p,\text{int}} = PS\vec{u}_z$  et celle de l'atmosphère extérieure  $\vec{F}_{p,\text{ext}} = -P_{\text{ext}}S\vec{u}_z$ .

On écrit la condition d'équilibre du piston, projetée sur ( $Oz$ ) :

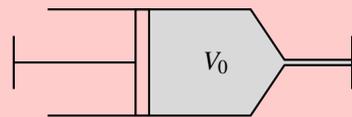
$$-mg + PS - P_{\text{ext}}S = 0 \iff \boxed{P = P_{\text{ext}} + \frac{mg}{S}}$$

Dans cette configuration le poids du piston est responsable d'une surpression  $\frac{mg}{S}$ , qui s'ajoute à la pression extérieure.



#### Application 2

De l'air assimilé à un gaz parfait est introduit à la pression  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$  et à la température  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  dans une seringue munie d'un piston étanche sans masse de section  $S = 2,0 \text{ cm}^2$ .



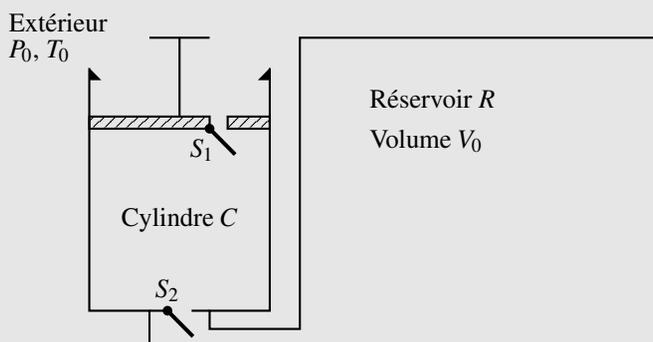
On note  $V_0 = 20 \text{ cm}^3$  le volume initial de l'air dans la seringue. On note  $E_0$  l'état d'équilibre initial de l'air. L'air extérieur est à la pression  $P_0$  et la température  $T_0$ . Les parois de la seringue sont diathermes. La constante des gaz parfaits vaut  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Calculer la quantité de matière en air  $n_0$  dans la seringue dans l'état  $E_0$ .
2. On bouche l'extrémité de la seringue pour empêcher l'air de s'échapper. On déplace ensuite lentement le piston, la température de l'air intérieur restant constante. Calculer la force  $F$  qu'il faut exercer sur le piston pour avoir le volume  $V_0/2$  (état  $E_1$ ), puis le volume  $2V_0$  (état  $E_2$ ).

### 2.3 Système ouvert : réaliser un bilan de matière

On présente l'étude des systèmes ouverts en s'appuyant sur un exemple très classique : la pompe à air qu'on peut utiliser pour gonfler une enceinte ou au contraire pour faire le vide. Dans les deux cas le principe est le même : **faire varier la pression d'une enceinte en faisant varier la quantité de matière** (on ajoute de gaz pour gonfler et on le retire pour faire le vide). Généralement ces dispositifs sont supposés fonctionner à température constante.

#### Exemple



Une pompe à air est destinée à gonfler un réservoir  $R$  de volume fixe  $V_0 = 20\text{L}$  avec de l'air provenant de l'extérieur.

Un cylindre  $C$  est muni d'un piston mobile dont la course délimite un volume maximal  $V_1 = 2,0\text{L}$  et un volume minimal nul. Des clapets anti-retour  $S_1$  et  $S_2$  imposent la circulation de l'air dans le sens : extérieur  $\rightarrow$   $C$   $\rightarrow$   $R$ .

L'air extérieur est à la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$  fixes. Le déplacement du piston est suffisamment lent pour que la température de l'air soit supposée partout et à tout instant égale à  $T_0$ . Le réservoir est initialement à la pression  $P_0 = 1,0\text{bar}$ .

Combien de coups de pompe faut-il donner pour que la pression atteigne  $5,0\text{bar}$  dans le réservoir ?

#### ► Réaliser un bilan de matière

On détermine d'abord la quantité d'air initiale  $n_0$  dans le réservoir.

$$P_0 V_0 = n_0 R T_0 \iff n_0 = \frac{P_0 V_0}{R T_0}$$

On calcule ensuite la quantité d'air qui rentre lorsque l'on actionne une fois le piston.

- L'air extérieur s'engouffre dans le cylindre lorsque le piston monte jusqu'en butée haute. Le clapet  $S_1$  est alors ouvert et  $S_2$  fermé (dès qu'un clapet s'ouvre la pression s'égalise des deux côtés). En butée haute le cylindre est rempli d'un volume d'air  $V_1$  à la pression  $P_0$  et la température  $T_0$ . On note  $n_1$  la quantité d'air correspondante.

- Cet air entre dans le réservoir lorsque le piston descend jusqu'à la butée basse. Le clapet  $S_1$  est alors fermé et  $S_2$  ouvert. Le volume minimal du cylindre est nul donc la totalité de l'air présent dans le cylindre entre à l'intérieur du réservoir.

En conclusion la quantité d'air qui entre dans le réservoir après un unique aller-retour du piston est  $n_1$ , que l'on détermine en appliquant la loi des gaz parfaits à l'air du cylindre, lorsque son volume est maximal :

$$P_0 V_1 = n_1 R T_0 \iff n_1 = \frac{P_0 V_1}{R T_0}$$

La configuration de la pompe fait que l'air qui s'engouffre dans le cylindre, venant de l'extérieur, est toujours à la pression  $P_0$ , ce qui signifie qu'à chaque coup de pompe **la quantité d'air qui entre dans le réservoir est identique**. On conclut qu'après  $N$  coups de pompes, la quantité d'air totale dans le réservoir vaut :

$$n = n_0 + N n_1 = \frac{P_0 V_0}{R T_0} + N \frac{P_0 V_1}{R T_0} = \frac{P_0 (V_0 + N V_1)}{R T_0}$$

### ► Déterminer la pression finale

On applique la loi des gaz parfaits dans le réservoir à l'état final :

$$P V_0 = n R T_0 = P_0 (V_0 + N V_1)$$

On détermine enfin le nombre de coups de pompes nécessaire pour atteindre une pression  $P = 5,0 \text{ bar}$  dans le réservoir :

$$N = \frac{(P - P_0) V_0}{P_0 V_1} = 40$$

### Application 3

On reprend le dispositif de l'exercice précédent mais on l'étudie dans le sens inverse. On cherche désormais à faire le vide dans le réservoir. On change le sens des clapets  $S_1$  et  $S_2$  de sorte qu'ils imposent la circulation de l'air dans le sens :  $R \rightarrow C \rightarrow \text{ext}$ . Initialement le piston est en butée basse et la pression dans le réservoir est  $P_0$ . La température est toujours supposée partout et à tout instant égale à  $T_0$ .

1. On déplace le piston jusqu'en butée haute puis on le ramène en butée basse. Décrire les différents transferts d'air au cours de cet aller-retour. Montrer que la pression  $P_1$  dans  $R$  lorsque le piston revient en butée basse est :  $P_1 = \frac{V_0}{V_1 + V_0} P_0$ .
2. Si les transferts de gaz s'effectuent encore de la même façon, exprimer littéralement la pression  $P_2$  après un deuxième aller-retour du piston.
3. Donner, dans ce cas, la forme générale de  $P_n$  après le  $n$ -ième aller-retour. Quelle est la limite de  $P_n$  quand  $n \rightarrow \infty$  ?
4. Calculer le nombre d'allers-retours nécessaires pour que la pression dans l'enceinte soit égale à  $10^2 \text{ Pa}$ ,  $1 \text{ Pa}$ ,  $10^{-2} \text{ Pa}$ .

## 2.4 Un autre grand classique : l'enceinte à deux compartiments

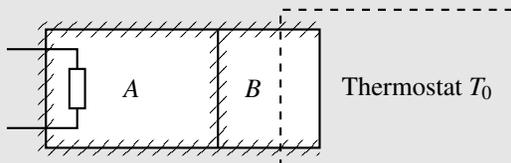
Dans ce genre d'exercice on étudie les transformations subies par des gaz contenus dans deux enceintes séparées par un piston. L'objectif consiste à déterminer l'état d'équilibre final dans chaque enceinte (pression, volume, température). La clé consiste à mettre en équation les données du problème pour obtenir un système comportant autant d'équations que d'inconnues. Il ne reste alors plus qu'à résoudre le système pour connaître l'état d'équilibre final.

### En résumé

- Parcourir l'énoncé et identifier les inconnues du problème. Introduire si besoin les notations utiles.
- Mettre en équation toutes les données de l'énoncé (équilibre mécanique, équilibre thermique, conservation du volume, conservation de la quantité de matière, loi des gaz parfaits, etc), jusqu'à obtenir un système comportant autant d'équations que d'inconnues. Numéroté les équations pour garder le compte et faciliter la compréhension du lecteur.
- Résoudre le système pour déterminer l'état d'équilibre final.

### Exemple

Un cylindre fermé indéformable et horizontal est divisé en deux compartiments  $A$  et  $B$ , initialement de mêmes volumes  $V_0$ , par un piston mobile calorifugé. Chacun des deux compartiments contient une mole de gaz parfait diatomique initialement à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$ .



Seule la paroi à l'extrémité de  $B$  en contact avec le thermostat n'est pas calorifugée. Le compartiment  $A$  est porté très lentement à la température  $T_1$  à l'aide d'une résistance chauffante. Le compartiment  $B$  reste à la température  $T_0$  grâce au contact thermique avec le thermostat.

Caractériser l'état d'équilibre final des gaz dans les deux compartiments.

#### ► Dénombrer les inconnues

Pour caractériser entièrement l'état d'équilibre final il faut connaître la pression, le volume et la température dans chaque compartiment. L'énoncé indique déjà les températures finales :  $T_1$  dans le compartiment  $A$  et  $T_0$  dans le compartiment  $B$ . Il y a donc quatre inconnues à déterminer, que l'on note :  $P_A$ ,  $V_A$ ,  $P_B$ ,  $V_B$ .

► **Établir un système d'équations**

On a besoin de quatre équations reliant nos inconnues. Le compartiment  $A$  renferme un gaz parfait dont la quantité de matière se conserve car les parois sont fermées. On écrit la loi des gaz parfait dans le compartiment  $A$  à l'état initial puis à l'état final :

$$n_A = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = \frac{P_A V_A}{RT_1} \iff \boxed{P_A V_A = P_0 V_0 \frac{T_1}{T_0}} \quad (1)$$

Le raisonnement est le même dans le compartiment  $B$  :

$$n_B = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = \frac{P_B V_B}{RT_0} \iff \boxed{P_B V_B = P_0 V_0} \quad (2)$$

Le piston est mobile donc il se trouve en équilibre mécanique à l'état final :  $\boxed{P_A = P_B}$  (3) (voir paragraphe 2.2 pour la démonstration).

Pour terminer on exploite le fait que l'enceinte, dans son ensemble, est indéformable. Cela signifie que **le volume total des deux compartiments se conserve**. Or à l'état initial chaque compartiment a un volume  $V_0$ , ce qui permet de conclure que :

$$\boxed{V_A + V_B = 2V_0} \quad (4)$$

► **Résoudre le système**

On note  $P_f$  la pression finale commune aux deux enceintes. Les équations (1) et (2) permettent d'exprimer  $V_A$  et  $V_B$  en fonction de  $P_f$  :

$$V_A = \frac{P_0 V_0 T_1}{P_f T_0} \quad \text{et} \quad V_B = \frac{P_0 V_0}{P_f}$$

On injecte ces expressions dans l'équation (4) pour obtenir l'expression de la pression :

$$\frac{P_0 V_0}{P_f} \left( \frac{T_1}{T_0} + 1 \right) = 2V_0 \iff \boxed{P_f = \frac{T_1 + T_0}{2T_0} P_0}$$

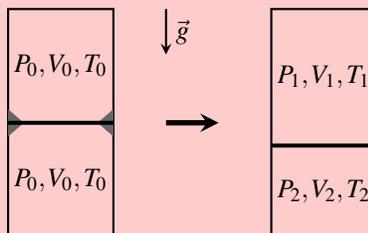
On en déduit les volumes :

$$\boxed{V_A = \frac{2T_1}{T_1 + T_0} V_0} \quad \text{et} \quad \boxed{V_B = \frac{2T_0}{T_1 + T_0} V_0}$$

On vérifie *a posteriori* la cohérence des résultats. Le gaz  $A$  s'est **dilaté** sous l'effet de l'échauffement ( $V_A > V_0$  car  $T_1 > T_0$ ). Puisque le volume total est fixe, le volume du compartiment  $B$  a mécaniquement diminué ( $V_B < V_0$ ). Le gaz  $B$  a donc été **comprimé** et sa pression a augmenté ( $P_f > P_0$ ), tout comme celle du gaz  $A$  par équilibre mécanique du piston. Les résultats sont cohérents.

**Application 4**

Une enceinte indéformable et diatherme est séparée en deux compartiments par un piston étanche de masse  $m$  et de section  $S$ . Initialement le piston est bloqué et le gaz dans les deux compartiments, supposé parfait, est dans le même état d'équilibre  $(P_0, V_0, T_0)$ . La température extérieure est  $T_0$ .



On débloque le piston et on attend qu'un nouvel état d'équilibre s'établisse. On suppose que la masse du piston est telle que  $\frac{mg}{S} = P_0$  où  $g$  est l'accélération de la pesanteur. Déterminer le déplacement vertical du piston.

### 3 Énergie interne

#### 3.1 Définition

Un système isolé et au repos macroscopique contient de l'énergie, qu'on appelle **énergie interne**. Elle s'explique, à l'échelle microscopique, par le mouvement d'agitation thermique des constituants élémentaires (énergie cinétique) et par les interactions que ces particules ont entre elles, généralement d'origine électrostatique (énergie potentielle).

**Énergie interne**

L'énergie interne  $U$  d'un système est la somme, pour toutes les particules élémentaires qui le composent, de l'énergie cinétique liée à l'agitation thermique et de l'énergie potentielle liée aux forces intérieures, c'est-à-dire des particules les une sur les autres :

$$U = \sum_i (e_{c,i} + e_{p,i})$$

où  $i$  est l'indice de chaque particule.

#### 3.2 Gaz parfait, 1<sup>re</sup> loi de Joule

**Première loi de Joule**

À quantité de matière constante, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Un gaz monoatomique est constitué d'atomes simples. C'est par exemple le cas des gaz rares : néon, argon, krypton, etc. Un gaz diatomique est constitué de molécules diatomiques : dioxygène  $O_2$ , diazote  $N_2$ , monoxyde de carbone  $CO$  par exemple.

À quantité de matière constante, l'énergie interne est la même pour tous les gaz parfaits monoatomiques, indépendamment de la nature chimique du gaz. Comme on néglige les interactions à distance dans un gaz parfait, l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est purement cinétique.

$$U_{\text{mono}} = \frac{3}{2}nRT$$

Le cas des gaz parfaits diatomiques est plus complexe. Comparé aux atomes simples, les molécules diatomiques ont à la fois davantage de degrés de liberté de mouvement (rotation, vibration de la molécule) et des interactions intramoléculaires dont l'énergie potentielle contribue à l'énergie interne. Ces raisons font que l'énergie interne est plus grande pour un gaz parfait diatomique que monoatomique. On retient qu'à condition de ne pas trop s'éloigner de la température ambiante, l'expression suivante est une bonne approximation de l'énergie interne de la plupart des gaz parfaits diatomiques :

$$U_{\text{dia}} = \frac{5}{2}nRT$$

Pour les molécules de géométrie plus complexe il n'y a pas de formule simple, il faut traiter chaque situation au cas par cas. On utilise généralement des procédés expérimentaux pour déterminer empiriquement les variations de l'énergie interne avec la température.

#### Fonction d'état

Une grandeur qui s'exprime en fonction d'une ou plusieurs variables d'état s'appelle une **fonction d'état**. C'est le cas de l'énergie interne, qui est une fonction d'état **extensive**.

D'après la 1<sup>re</sup> loi de Joule, l'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction de la température :  $T \mapsto U_{\text{GP}}(T)$ . Dans le cas général l'énergie interne s'exprime comme une fonction de la température et du volume du système :  $(T, V) \mapsto U(T, V)$ .

### 3.3 Capacité thermique à volume constant

#### 3.3.1 Définition

Un système peut voir son énergie interne varier s'il échange de l'énergie avec le milieu extérieur. Ceci s'accompagne alors d'une variation de sa température. La capacité thermique d'un corps correspond à l'énergie qu'il doit gagner ou perdre pour que sa température varie de 1 kelvin. Plus la capacité thermique est élevée et plus il faut échanger d'énergie avec ce corps pour faire varier sa température d'une quantité donnée. On peut ainsi dire que la capacité thermique mesure l'**inertie thermique** du corps, c'est-à-dire sa faculté à opposer une résistance à la modification de sa température sous l'effet d'un transfert d'énergie.

On a vu que dans le cas général l'énergie interne d'un corps s'écrit comme une fonction de deux variables d'état, la température et le volume. On définit la *capacité thermique à volume constant*  $C_V$  d'un corps comme la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température, en supposant que le volume reste constant.

Une telle quantité est appelée *dérivée partielle* et s'écrit avec le symbole suivant :

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

Elle s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ . C'est une grandeur extensive à laquelle on associe les deux grandeurs intensives suivantes : capacité thermique molaire à volume constant  $C_{V_m}$  (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et capacité thermique massique à volume constant  $c_V$  (en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

### 3.3.2 Gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et la capacité thermique à volume constant s'écrit sous la forme d'une dérivée simple :  $C_V = \frac{dU}{dT}$ .

La variation de l'énergie interne d'un gaz parfait entre deux états d'équilibre s'écrit :

$$\boxed{\Delta U = C_V \Delta T} \quad \text{avec} \quad C_V = \begin{cases} \frac{3}{2}nR & \text{GP monoatomique} \\ \frac{5}{2}nR & \text{GP diatomique} \end{cases}$$

### 3.3.3 Phase condensée incompressible et indilatable

Un tel corps possède un volume fixe, si bien que son énergie interne ne peut varier que sous l'effet d'une variation de température. On fait l'approximation que la capacité thermique à volume constant d'une phase condensée incompressible et indilatable est **indépendante de la température**. On peut alors écrire une relation semblable à celle des gaz parfaits :

$$\boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$

Remarque : Pour les liquides et les solides les valeurs tabulées sont généralement des capacités thermiques massiques. On écrit alors  $\Delta U = mc_V \Delta T$ , avec  $m$  la masse du système.

#### Application 5

Dans une enceinte parfaitement calorifugée de volume fixe égal à 15 L on enferme du dihydrogène, assimilé à un gaz parfait initialement à la température de 20°C et sous une pression de 1,0 bar. On fait fonctionner une résistance chauffante de 5,0 kΩ parcourue par un courant d'intensité constante 12 mA pendant une durée de 5 minutes.

1. Déterminer numériquement le travail électrique  $W$  consommé par la résistance pendant la durée du chauffage.
2. En supposant que l'intégralité de ce travail est converti en énergie thermique absorbée par le dihydrogène, déterminer sa température et sa pression finale.