

---

# CHAPITRE 01 – DESCRIPTION D'UN SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE

---

La thermodynamique, littéralement « le mouvement de la chaleur », est la science qui traite des transferts de chaleur (d'énergie thermique). Elle s'est développée au XIV<sup>ème</sup> siècle au cœur de la révolution industrielle pour comprendre et optimiser les machines thermiques nées lors de cette révolution (machine à vapeur, turbine à vapeur, moteur à combustion réfrigérateur, pompe à chaleur, etc.). Il s'agit de la seule science où les applications industrielles ont précédé la théorie.

La thermodynamique s'intéresse aux systèmes possédant un très grand nombre de particules, ce qui correspond aux systèmes que l'on a l'habitude de manipuler. Par exemple : dans 1 L d'eau, il y a environ  $10^{25}$  molécules d'eau. Pour décrire complètement la dynamique de 1 L d'eau, il faudrait donc écrire le PFD pour chacune des  $10^{25}$  molécules, et dans chaque PFD il y aurait environ  $10^{25}$  forces d'interaction à prendre en compte. Cela est impossible à réaliser, il n'y aurait pas assez d'atomes dans l'univers pour construire un ordinateur capable de stocker ces informations.

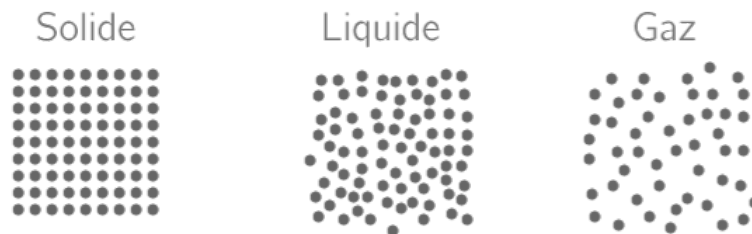
La thermodynamique est donc une science qui ne s'intéresse qu'au système dans sa globalité. Nous allons donc devoir introduire des grandeurs qui permettent de rendre compte de l'état d'un système d'un point de vu global.

## I) Décrire la matière

---

### 1) Les états de la matière

Dans les conditions usuelles de température et de pression, on distingue 3 états de ma matière : solide, liquide, gaz.



Taille des petites entités (atome, molécule, ion) : 0,1 à 1 nm.

Distance typique entre les entités, appelée libre parcourt moyen, noté  $lpm$ .

- Dans un liquide ou un solide :  $lpm \simeq 0,1$  à 1 nm. Les entités sont donc « en contact », on parle de **matière condensée**. Dans un solide, les entités sont fixes alors que dans un liquides elles peuvent se déplacer.
- Dans un gaz :  $lpm \simeq 300$  nm. Les entités ne se « voient » presque pas.

### 2) Grandeurs extensives et intensives

Une grandeur **extensive** (resp. **intensive**) est une grandeur proportionnelle (resp. **indépendante**) à la quantité de matière.

Exemple : Soit un volume de 2 L d'eau à 20 °C. Si on le coupe en deux, on obtient deux volume de 1 L d'eau à 20 °C. Le volume est extensif, alors que la température est intensive.

Propriété : Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

Exemple :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

À l'exception des grandeurs qui ont déjà un symbole usuel (comme  $\rho$ ), on notera pour toute grandeur extensive  $G$  :

$$\text{Grandeur molaire : } G_m = \frac{G}{n}$$

$$\text{Grandeur volumique : } G_V = \frac{G}{V}$$

$$\text{Grandeur massique : } g = \frac{G}{m}$$

### 3) Du microscopique au macroscopique

Soit un volume d'observation de taille  $d$  centré autour d'un point M.

L'échelle **microscopique** est l'échelle de l'entité :  $d \sim lpm$ . À cette échelle, la matière est discontinue.

L'échelle **mésoscopique** est tel que :  $d \sim 10 \times lpm$ . À cette échelle, le volume d'observation est suffisamment grand pour pouvoir définir les grandeurs intensives.

L'échelle **macroscopique** est l'échelle une échelle à taille humaine :  $d \gg lpm$ . À cette échelle, la matière apparaît continue.

Conclusion : « La température du point M » signifie « la température d'un volume de taille mésoscopique centré autour du point M ».

### 4) Nature des échanges

Un système peut échanger de la **matière** et de l'**énergie thermique** avec le milieu extérieur. Il est dit :

- **ouvert** s'il échange de la matière et de l'énergie ;
- **fermé** s'il n'échange que de l'énergie, pas de matière ;
- **isolé** s'il n'échange ni matière, ni énergie.

Définition : une paroi qui ne permet pas les transferts d'énergie thermique est dite **calorifugée**.

### 5) Équilibre thermodynamique

On appelle **variable d'état** toute variable permettant de décrire l'état d'un système.

Exemples : pression ( $P$ ), température ( $T$ ), volume ( $V$ ), masse volumique ( $\rho$ )...

### Interprétation microscopique de la pression

Lorsqu'une entité rencontre une paroi, elle subit un choc. Ainsi : sont vecteur vitesse a varié, donc elle a subit une force de la part de la paroi. Dans le principe des actions réciproques :

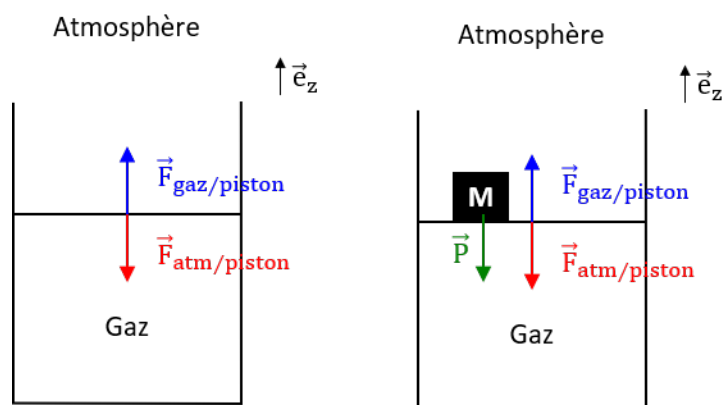
$$\vec{F}_{\text{entité} \rightarrow \text{paroi}} = -\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{entité}}$$

La pression est la résultante surfacique des forces :

$$P = \frac{\sum_i F_{i \rightarrow \text{paroi}}}{S}$$

Cette force est toujours normale à la paroi.

Application :



L'équilibre mécanique (PFD à l'équilibre) assure que :

$$0 = -P_0 S + P S \Rightarrow \boxed{P = P_0}$$

$$0 = -mg - P_0 S + P S \Rightarrow \boxed{P = P_0 + \frac{mg}{S}}$$

L'**équilibre mécanique** est très rapide à atteindre.

## Interprétation microscopique de la température

Un système macroscopiquement au repos ( $\vec{v} = \sum \vec{v}_i = \vec{0}$ ) n'est jamais microscopiquement au repos : chaque entité  $i$  à une vitesse  $\vec{v}_i \neq \vec{0}$ . Dans un gaz ou un liquide : mouvement de translation. Dans un solide : oscillation autour de la position d'équilibre.

Il est possible de montrer que plus la température est élevée, plus l'énergie cinétique microscopique est élevée. On parle d'**agitation thermique**. Lorsque  $T = 0$  K, tous les  $\vec{v}_i = \vec{0}$ . On ne peut donc pas avoir de température négative.

Un système est en **équilibre thermique** avec le milieu extérieur lorsque  $T = T_{ext}$ . Cet équilibre est lent à atteindre.

Un système est dit en **équilibre thermodynamique** lorsqu'il est en équilibre mécanique et thermique.

## II) Modèle du gaz parfait

### 1) Observations expérimentales

On mesure expérimentalement la pression et volume d'un gaz pour différentes valeurs de température. On trace les isothermes ( $T = cte$ ) dans un diagramme d'Amagat ( $PV_m/R, P$ ).

On se rend compte qu'à basse pression ( $P < 10$  bar typiquement) :  $\frac{PV_m}{R} \simeq T$ . Ce n'est plus le cas à haute pression.

OdG de la masse volumique :  $\rho \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

### 2) Équation d'état

Définition :

Un **gaz parfait** est un gaz où les entités sont ponctuelles (n'ont pas de volume) et n'interagissent pas entre elles (pas d'interaction de Van der Waals par exemple).

Propriété :

Aux faibles pressions, tout gaz réel se comporte comme un **gaz parfait (GP)**. Un GP est décrit par l'équation d'état :

$$\frac{PV_m}{R} = T \Rightarrow \boxed{PV = nRT}$$

Les isothermes d'un GP dans un **diagramme de Clapeyron** ( $P, V$ ) ou ( $P, v$ ) est une branche d'hyperbole, ie. une courbe de la forme :

$$P = \frac{cte}{V}$$

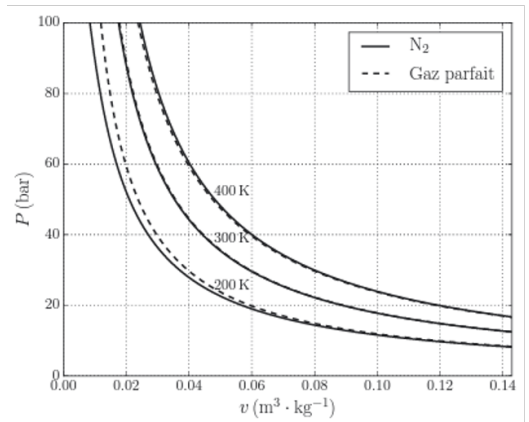
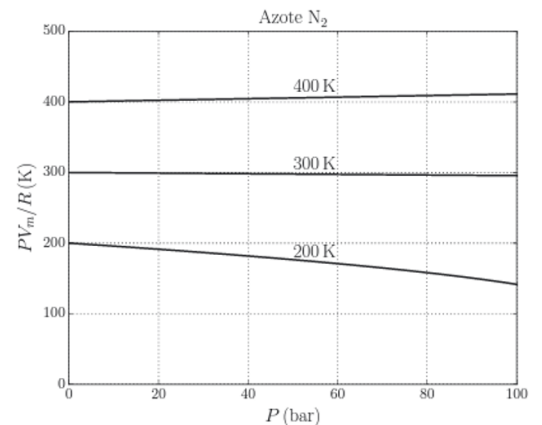
Propriété :

Un mélange de GP est un GP. On appelle pression partielle du gaz  $i$  la pression telle que :

$$P_i V = n_i RT \quad \text{et} \quad PV = n_{tot} RT \quad \text{avec :} \quad n_{tot} = \sum_i n_i$$

Loi de Dalton :

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{n_{tot} RT}{V} = P \Rightarrow \boxed{P = \sum_i P_i}$$



### III) Modèle de la phase condensée idéale

#### 1) Observations expérimentales

Traçons des isothermes dans un diagramme de Clapeyron. Il s'agit de droites quasi-verticales dont la position ne dépend presque pas de la température.

Or, dans un diagramme de Clapeyron :

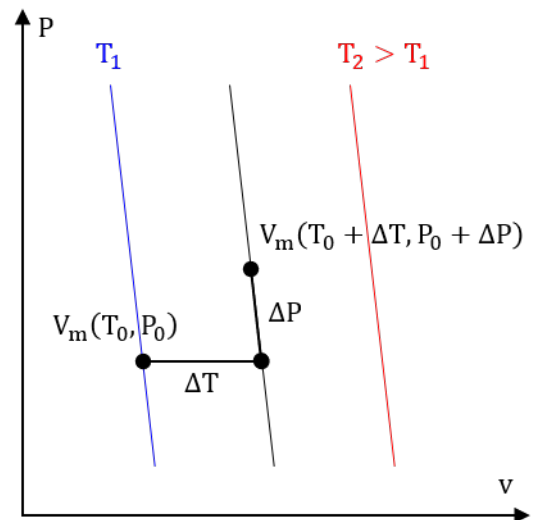
- La pente d'une isotherme renseigne sur la compressibilité du système sous l'effet de la pression (à  $T$  constant) : plus la pente est grande, moins de système est compressible.
- La distance entre deux isothermes à  $P = \text{cte}$  renseigne sur la compressibilité du système sous l'effet de la température : plus l'écart est petit, moins de système est compressible.

Il est donc très difficile de faire varier le volume molaire ou massique d'une phase condensée.

$$v = \frac{V}{m} \simeq \text{cte}$$

Ce n'était pas le cas pour les gaz.

OdG de la masse volumique :  $\rho \sim 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$



#### 2) Équation d'état

Définition :

Une **phase condensée idéale (PCI)** est incompressible et indilatable.

Propriété :

Une PCI est décrit par l'équation d'état :

$$v = \frac{V}{m} = \text{cte}$$

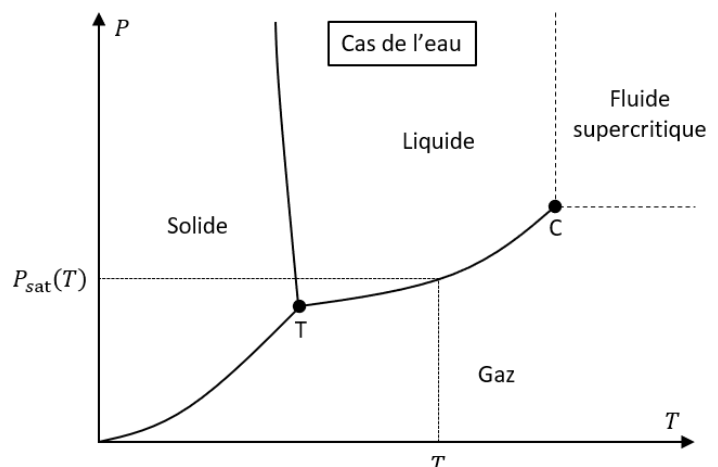
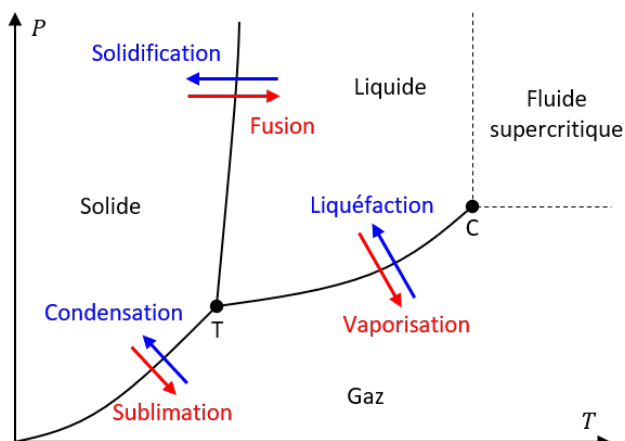
Les isothermes d'une PCI dans un **diagramme de Clapeyron** ( $P, V$ ) ou ( $P, v$ ) est une droite verticale, et toutes les isothermes sont confondues.

### IV) Corps pur en équilibre diphasé

#### 1) Diagramme (P,T)

Un diagramme ( $P, T$ ) d'un corps pur représente l'état physique de ce corps en fonction de  $P$  et  $T$ .

Remarque : dans le cas de l'eau, la pente S/L est négative.



On observe :

- 3 **zones** de stabilité : solide, liquide, gaz.
- 3 **courbes d'équilibre** entre deux phases. Pour un mélange diphasique, le choix d'une valeur de  $T$  impose celle de  $P$  et vice-versa. Pour l'équilibre L/G, la pression s'appelle **pression de valeur saturante**, notée  $P_{sat}(T)$ .
- 1 point triple où les trois phases gaz, liquide et solide coexistent. Les valeurs de  $P$  et  $T$  sont imposés (dépend du corps pur choisi).

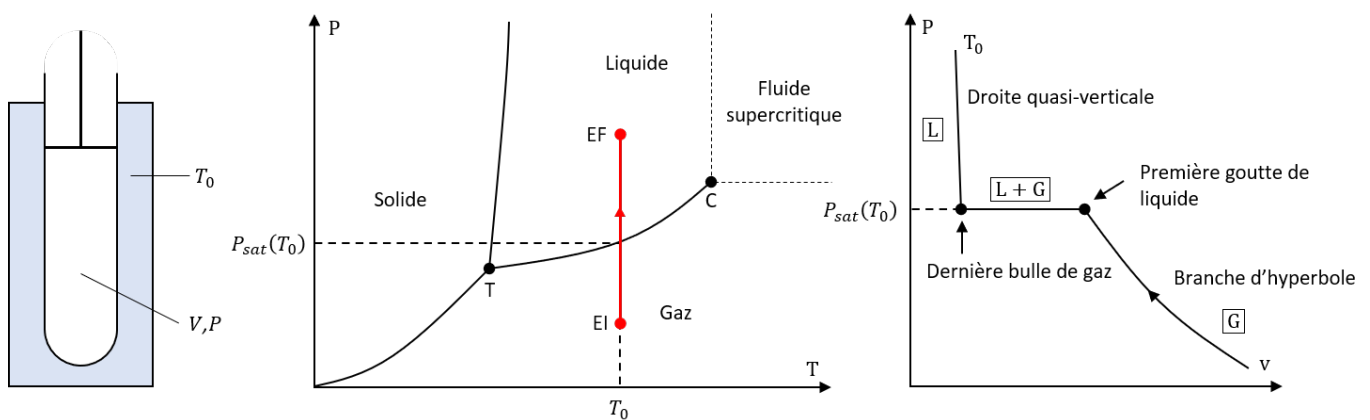
Remarque :

Il est possible de passer de l'état L à l'état G sans effectué de transition de phase, en passant au-delà du point critique où le système se trouve dans l'état **fluide supercritique**, état qui combine les propriétés de liquides et des gaz.

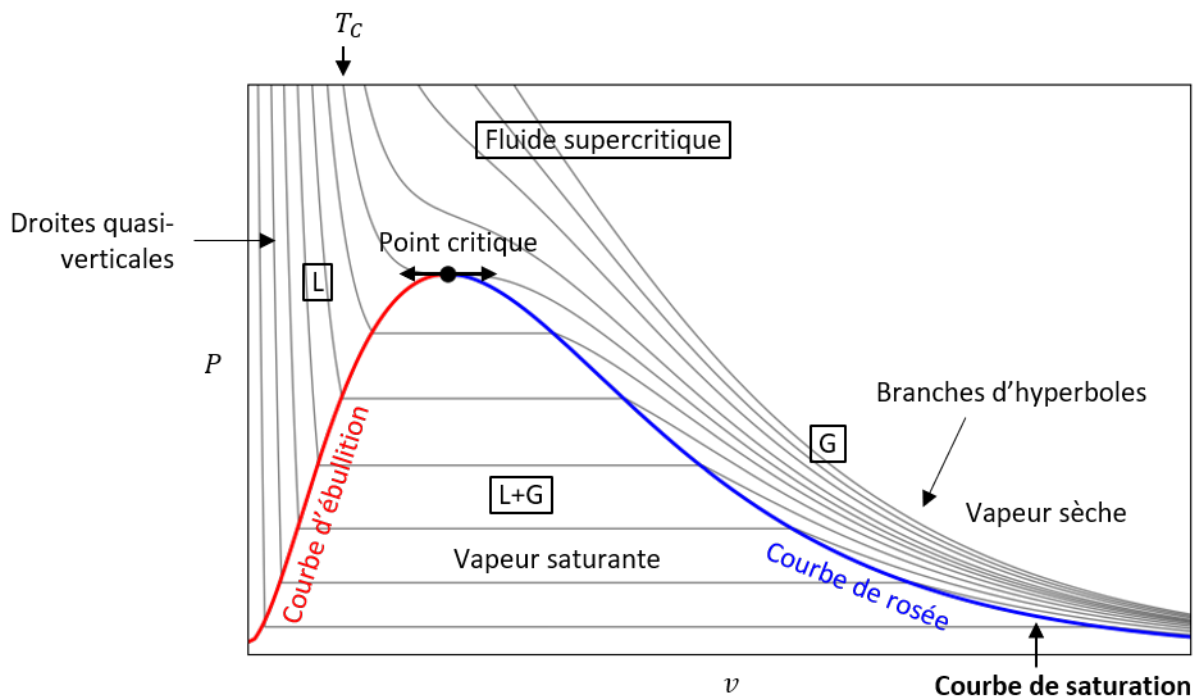
Application : Stockage d'eau dans une enceinte.

## 2) Diagramme (P,v)

Réalisons la compression isotherme (à  $T$  constant) d'un gaz. Traçons le résultat dans un diagramme  $(P, T)$  et dans un diagramme de Clapeyron  $(P, v)$ . On observe un plateau à la pression de vapeur saturante.



Recommençons l'expérience en changeant de température. On obtient alors un réseau d'isothermes.



## 3) Composition d'un système diphasique

Soit un équilibre L/G. On appelle **titre massique** ou **fraction massique** en vapeur la quantité :

$$x_{\text{vap}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}}$$

Théorème des moments :

$$x_{\text{vap}} = \frac{LM}{LG} = \frac{v_M - v_G}{v_L - v_G}$$

Démonstration :

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{vap}} + V_{\text{liq}} \Rightarrow v_M m_{\text{tot}} = v_G m_{\text{vap}} + v_L m_{\text{liq}}$$

On en déduit :

$$v_M = v_G x_{\text{vap}} + v_L (1 - x_{\text{vap}}) \Rightarrow x_{\text{vap}} = \frac{v_M - v_G}{v_L - v_G}$$

Application : Stockage d'eau dans une enceinte (fin de l'exercice).

