

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^{ème} 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.

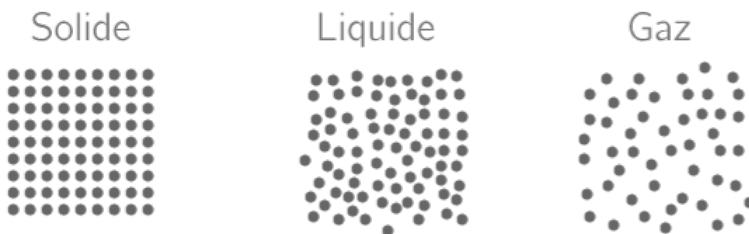
La thermodynamique s'intéresse aux systèmes possédant un très grand nombre de particules, ce qui correspond aux systèmes que l'on a l'habitude de manipuler. Par exemple : dans 1 L d'eau, il y a environ 10^{25} molécules d'eau. Pour décrire complètement la dynamique d'1 L d'eau, il faudrait donc écrire 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 vue 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 parcours 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 liquide elles peuvent se déplacer.
- Dans un gaz : $lpm \simeq 300$ nm. Les entités ne se « voient » presque pas.

2) Grandeur 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 volumes 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 ρ), on notera pour toute grandeur extensive G :

$$\begin{aligned} \text{Grandeur molaire : } G_m &= \frac{G}{n} \\ \text{Grandeur volumique : } G_V &= \frac{G}{V} \\ \text{Grandeur massique : } g &= \frac{G}{m} \end{aligned}$$

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 : $d \gg l_{pm}$. 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 (ρ)...

Interprétation microscopique de la pression

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

2) Équation d'état

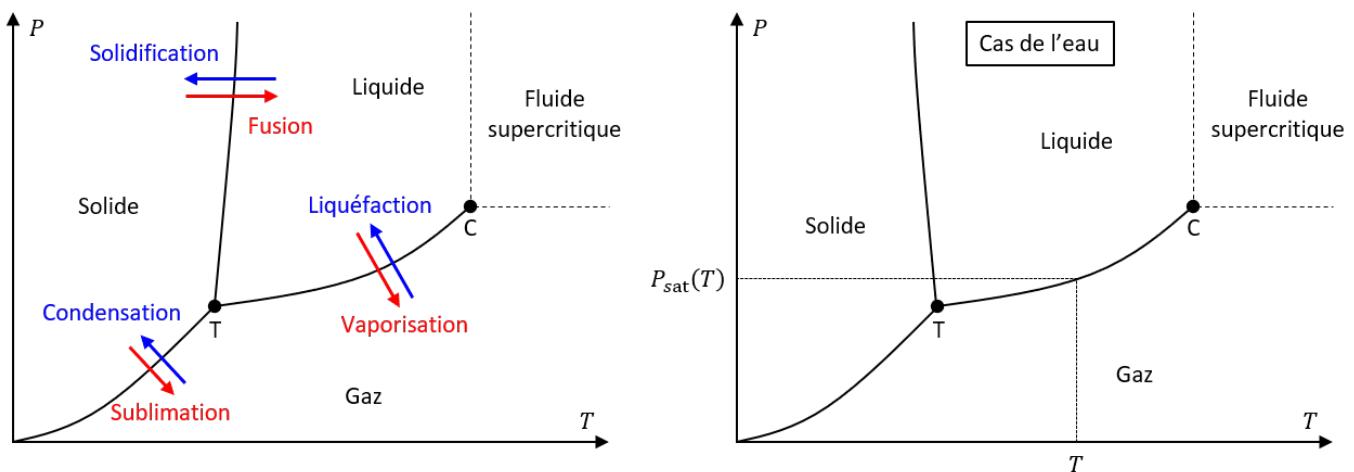
III) Modèle de la phase condensée idéale

1) Observations expérimentales

2) Équation d'état

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 imposées (dépend du corps pur choisi).

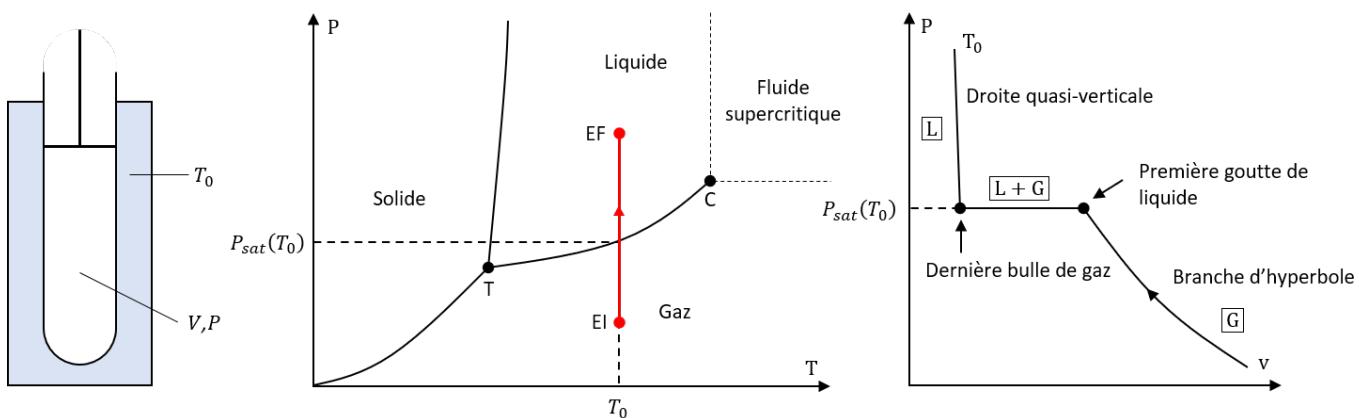
Remarque :

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.

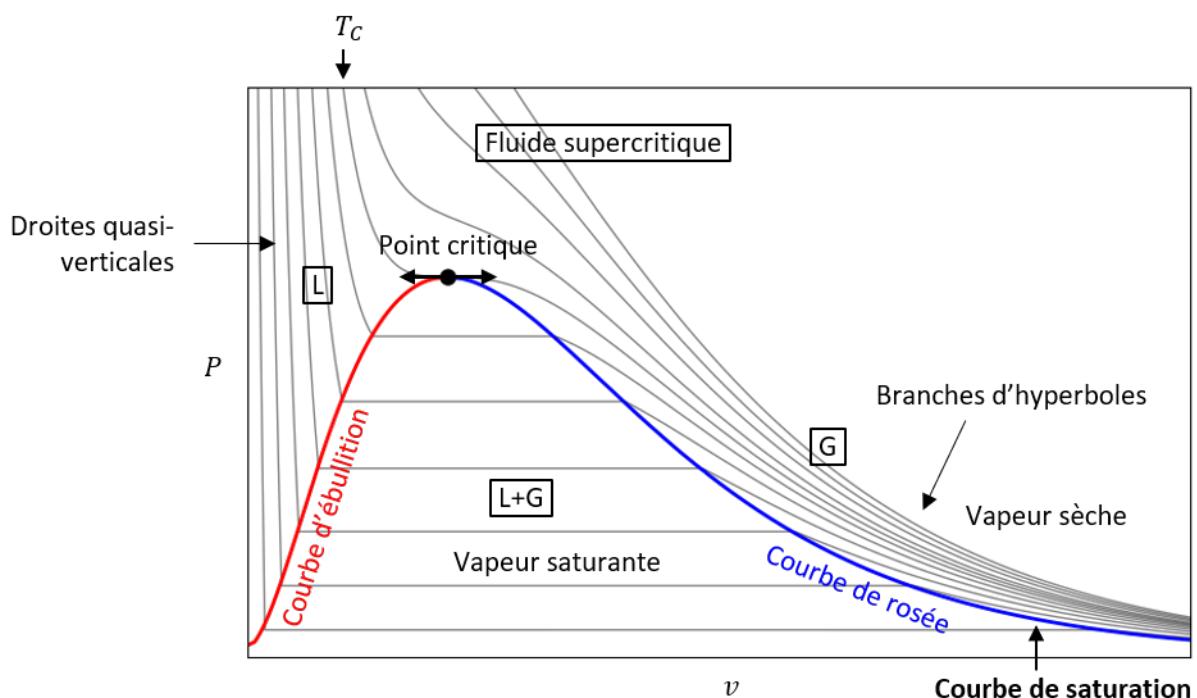
Application : Stockage d'eau dans une enceinte.

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