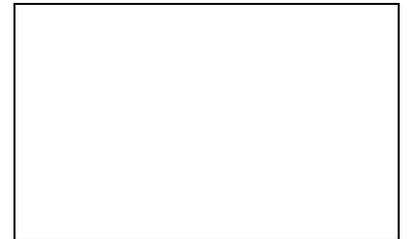


**I. Les différentes échelles d'étude**

- « microscopique » : échelle de la taille d'un atome (  $10^{-10}$  m ), il y a environ  $N_A$  particules , à cette échelle , l'aspect de la matière est discontinu
- macroscopique : à l'échelle de l'Homme : à partir de qq mm
- mésoscopique : c'est une échelle intermédiaire (  $10 \mu\text{m}$  ) : assez grand pour qu'il y ait suffisamment de particules pour pouvoir définir les variables  $T, P$  ( l'aspect de la matière est continu ) mais assez petit pour pouvoir déceler les fluctuations.

**II. Objet de la thermodynamique.**

-défn du système : il est délimité par une surface fermée  $\Sigma$  ( surface de contrôle) le séparant du milieu extérieur



\*système fermé ( $\neq$  fermé): aucun échange de matière avec l'extérieur à travers  $\Sigma$  (seuls les échanges d'énergie sont possibles)

\*système isolé : aucun échange de matière ni d'énergie .

-le système comportant environ  $N_A$  particules , à l'instant  $t$  , la connaissance des  $\vec{r}_i$  et  $\vec{v}_i$  , pour chaque particule ainsi que du champ de forces auxquelles elle est soumise ( qui permettrait selon la physique Newtonienne de prédire son mouvement à tout instant ultérieur ) est rigoureusement impossible du fait du trop grand nb de particules donc de variables et d'équations .En revanche , à l'échelle macroscopique , on peut définir  $T, P, V$  ;le but de la thermodynamique est d'étudier des systèmes macroscopiques à l'aide d'une description macroscopique uniquement .On cherche les lois les plus simples reliant ces grandeurs à l'équilibre .

**III. Paramètres d'état ; équilibre.**

1.Définition

C'est une grandeur macroscopique caractérisant un système thermodynamique :  $P, V, T, n, \vec{P}$   
 C'est l'expérience qui montre quels sont les paramètres d'état pertinents

2.Grandeurs extensives , grandeurs intensives

Extensive : Relative au système entier , additive lors de la réunion de 2 sous- systèmes	Intensive Définie localement , indépendamment de la taille du système (identique en tout point si système homogène)
Ex : $V, n, q, m, \vec{P}, \vec{L}, E$	$P, T, \rho, [A],$

Pour le savoir , on peut découper par la pensée le système en 2 parties , seules les grandeurs divisées par 2 sont extensives !

3.Système thermodynamique à l'équilibre ,équation d'état.

Toutes les grandeurs d'état ne sont pas , à priori , indépendantes , il y a un lien entre elles : c'est l'équation d'état ; les variables indépendantes sont dites variables d'état ou fonctions d'état ; l'équation d'état relie les variables d'état aux autres grandeurs .

Ex : gaz parfait ; on peut prendre comme variables d'état indépendantes ; P, V et T , ces 3 variables d'état sont reliées à une 4ème : n , par  $PV=nRT$ .

#### 4.La pression , l'équilibre mécanique.

Elle est due aux chocs des particules contre la paroi

Ex : nous sommes sans cesse frappés par les molécules de gaz de l'atmosphère , nous désignons ces coups que nous subissons par le nom de pression atmosphérique. Cette pression est maximale au niveau de la mer parce que la densité de l'air , de le nb de molécules entrant en collision , y est maximale.

Force pressante

$$\vec{dF} = P \vec{dS}$$

$$P = \frac{dF}{dS} \text{ ( N/m}^2\text{)}$$

Tapez une équation ici.

Si un gaz est enfermé dans un cylindre équipé d'un piston mobile sans frottements qui le sépare de l'extérieur ( atmosphère par ex) , la position du piston **s'ajuste** jusqu' à ce que la pression du gaz à l'intérieur du cylindre ( le système) soit égale à celle exercée par l'extérieur ; quand les pressions de part et d'autre du piston mobile sont identiques , nous dirons que les 2 régions de chaque côté sont en **équilibre mécanique**.

Unité de P :  $\text{Pa} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

Ex de calculs :

-pression atmosphérique : équivalence force pressante <-> poids

#### 5.La température , l'équilibre thermique.

C'est un concept familier de la vie quotidienne ( en tant que mesure degré de « chaud » ou de « froid » d'un corps , dont il paraît cependant difficile de donner une définition .

T d'un objet est la propriété qui détermine dans quelle direction l'énergie circule quand il est en contact avec un autre objet : l'énergie (« chaleur ») circule de la température la + élevée vers la température la + basse .Lorsque les 2 corps ont la même température , il n'y a pas de flux net de chaleur entre eux :les corps sont en **équilibre thermique**.

Ex : dans une pièce à 15°C environ , on demande de toucher avec la main 2 objets différents : l' un en bois , l'autre en acier : quel est celui qui vous paraît « chaud » , quel est celui qui vous paraît « froid » ? Les 2 corps sont-ils pour autant à des T différentes ? Comment expliquer alors l'effet ressenti ?

Explication :

\*Rq :Seules des considérations microscopiques permettent de définir précisément T (cf V. et VI.)

\*rappel :  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$  ; T est la « température absolue » =« température thermodynamique »

K est le Kelvin ; 0K correspond au « zéro absolu »

- L'échelle Celsius est défini par rapport au point de congélation de l'eau à 1bar ( 0 °C) et au point d'ébullition à 1 bar ( 100 °C)

## 6.Le volume V .la quantité de matière n .

Rappels :  $V_m = \text{volume molaire} = \frac{V}{n}$  ;  $V_{\text{massique}} = \text{volume massique} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$

## 7.Equilibre thermodynamique.

Un système soumis à des interactions extérieures ( constantes ) **évolue vers un état d'équilibre** où ses paramètres d'état ( variables d'état ) n'évoluent plus dans le temps

Ex : - thermomètre classique (à réservoir d'alcool par ex) plongé dans une casserole contenant de l'eau chaude -équilibre de 2 compartiments gazeux séparés par cloison mobile (cf 4. )

\*Ceci ne doit pas être confondu avec un état stationnaire pour lequel les variables d'état paraissent fixes dans le temps mais en réalité le système est hors équilibre ( système ouvert en matière et/ou énergie )

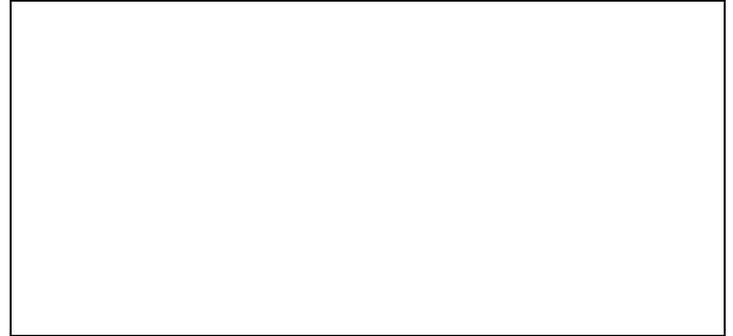
Ex :-écoulement de fluide

-filament d'ampoule chauffé par effet Joule ( du courant passe dans le filament et sa T se stabilise quand pour lui le flux de chaleur entrant = le flux de chaleur sortant ; il s'agit bien d'un système échangeant de l'énergie avec l'extérieur ,dc ouvert). On rq dans ce cas que l'équilibre thermique n'est pas atteint car à y regarder de près , T n'est pas partout la même dans le système ( en rapport avec la diffusion de chaleur vers l'extérieur , par conduction , convection et rayonnement)

#### IV. Equations d'état ; exemples

1)Phase condensée ( càd quasi indilatable , incompressible)

$$V_m(T,P) = \text{cste}$$



2)Gaz parfait ( G.P.)

Il existe une fonction f / (P,Vm,P) =0

$P.V = nR.T$  soit  $P.V_m = RT$  avec  $n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$  ; N =nb de particules , n= nb de moles , m = masse de l'échantillon , M =masse molaire des particules ; avec  $\rho =$  masse volumique , on a aussi  $PM = \rho RT$

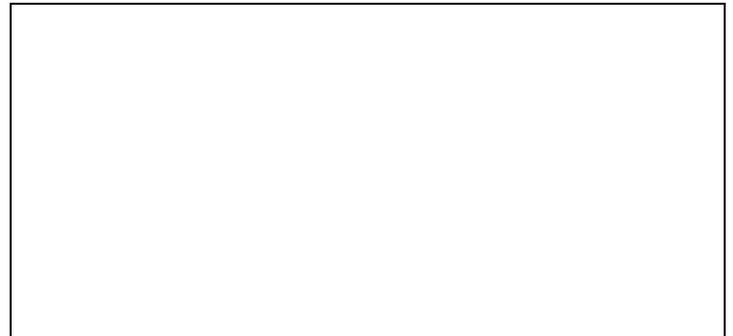
Attention : - T est la température est absolue

- Cette loi n'est valable qu'aux faibles pressions ( gaz dit « dilué ») ; en effet , pour être « parfait » , sur le plan théorique, un gaz doit réunir les 2 conditions : *pas d'interactions + pas de volume propre.*

- l'air atmosphérique est le plus souvent considéré comme un mélange idéal de GP ( cf ch1 du cours de chimie )

- **pour les gaz réels** ( càd non parfaits) = (gaz de Van der Waals) , on doit corriger la loi qui devient , compte tenu des interactions entre molécules et du volume propre non négligeables :

$$(P + n^2a/V^2).(V - nb) = nRT$$



#### V. Théorie cinétique des gaz parfaits.

Très belle théorie qui rend compte de la loi des G.P. Pour le GP monoatomique d'abord ...

On considère les chocs entre particules et le libre parcours moyen  $\bar{l}$  , càd la distance moyenne parcourue par une particule entre 2 collisions successives avec une autre ( à T et P normales, de l'ordre de 200 fois la taille de la particule )

Les hypothèses : - les vitesses de 2 particules allant entrer en collision sont non corrélées ( hyp. du « chaos moléculaire ») - on s'intéresse à la probabilité pour une particules d'avoir sa vitesse comprise dans  $[v ; v+dv]$  or la moyenne spatiale à l'instant t est supposée égale à la moyenne temporelle ( pour 1 particule précise suivie dans son mvt ). c'est l'hypothèse « ergodique » :  $\langle v \rangle_{\text{spatiale}} = \langle v \rangle_{\text{temporelle}}$  notée  $\langle v \rangle$

-GP monoatomique :sans interactions ni volume propre , la seule interaction est celle avec la paroi du récipient ( ou autre ) contre laquelle il y a collision , causant la pression ( dite cinétique)

Ces hypothèses entraînent :stationnarité , homogénéité et isotropie.

-vitesse quadratique moyenne  $v^*$  (ou «  $u^*$  ») :  
définie par  $v^{*2} = \langle v^2 \rangle$  càd  $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$

L'isotropie des vitesses entraîne :  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$  or  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$  soit  $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$

Soit  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^{*2}$

- Calcul de la pression cinétique :origine microscopique de P.

Hyp. simplificatrice : les particules sont supposées se déplacer sur un axe ( modèle à 1-D) et être animées toutes de la même vitesse ! mais soit vers la droite , soit vers la gauche .

Soit  $n^*$  la densité moléculaire ,  $n^* = \frac{N}{V}$  et  $m$  la masse d'une particule

Loi de distribution des vitesses

(non exigible)

Pour un choc , un atome :  $\Delta \vec{p}_{atome}$

$P = n^* m v^{*2}$  mais , en réalité , en tenant compte de la distribution des vitesses réelles , P est + faible :

On a  $P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2}$ , soit, en comparant à  $PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT$  soit  $P = \frac{n^* RT}{N_A}$

On introduit la constante de Boltzmann  $k_B = \frac{R}{N_A}$ , d'où  $P = n^* k_B T$  d'où il résulte  $k_B T = \frac{1}{3} m v^{*2}$

Soit  $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$  (rappel :  $m =$  masse d'une particule)

Aspect énergétique : Pour une particule monoatomique (donc en translation seulement) :

$\langle e_c \rangle =$

## VI. Energie interne

## VII. Corps pur diphasé.

- 1) Utilisation du diagramme (P,v) ; titres massiques  
v est le volume massique du système  $v = V/m$

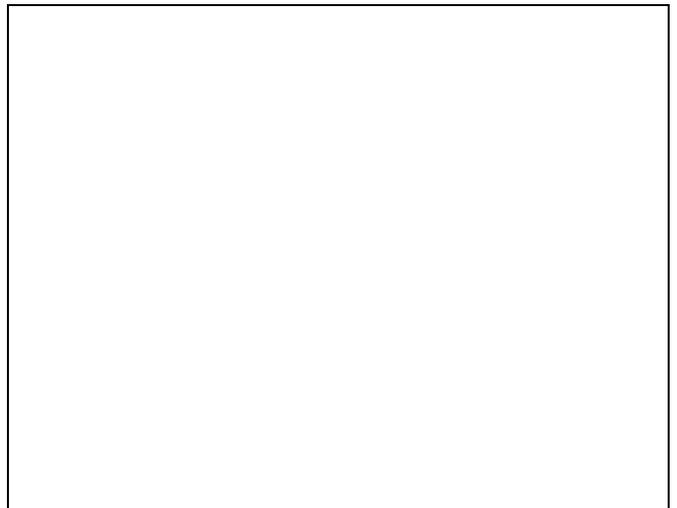
Plaçons 2 points A et B sur une isotherme d'Andrews c'ad pour  $T < T_C$  ( prenons par ex  $P_A > P_B$ ) : On détend le fluide (c'est un liquide en A) ; le liquide atteint le point L ( sur la courbe d'ébullition ) où apparaissent les 1 ères bulles de gaz ,puis l'évaporation se poursuit à P constante =  $P_S$  ( on est sur le palier) jusqu'à atteindre le point V (sur la courbe de rosée ) où le dernières gouttes de liquide disparaissent ; si on continue la détente , on se retrouve dans l'état gazeux : la pression devient  $< P_S$  .Si le gaz est parfait , les isothermes sont des hyperboles.

Rq : si  $T > T_C$  , l'isotherme ne présente pas de palier ,pas de nuances nette Liq /gaz

### -Titres massiques

En un point E quelconque du palier , le titre massique en gaz est  $x_G = \frac{m_G}{m}$  = fraction de la masse de gaz sur la masse totale du mélange ; de même le titre massique en liquide est  $x_l = \frac{m_l}{m}$  = fraction de la masse de liquide sur m totale .

Biensûr :  $x_G + x_l = 1$



Montrons que  $x_G = \frac{v - v_l}{v_G - v_l} = \frac{LE}{LV}$  (« règle des moments ») où  $v$  est le volume massique du mélange (en E, point quelconque),

$v_G$  est le volume massique du gaz (pur) en V ;  $v_l$  est le volume massique du liquide (pur) en L.

càd que  $v_G = \frac{V_G}{m_G}$  (volume de la phase liquide divisée par sa masse) ; de même,  $v_l = \frac{V_l}{m_l}$

dém : Ecrivons  $V = V(\text{phase liq}) + V(\text{phase gaz})$  soit  $V = V_L + V_G = m_l \cdot v_l + m_G \cdot v_G$ , donc en divisant par  $m$

$$v = \frac{m_l \cdot v_l + m_G \cdot v_G}{m} = x_l v_l + x_G v_G = x_G v_G + (1 - x_G) v_l = x_G (v_G - v_l) + v_l \quad \text{dc on a bien } x_G = \frac{v - v_l}{v_G - v_l}$$

## 2) Problématique du stockage des liquides

Ex : stockage du butane : c'est un mélange liq-gaz. On est tenté de le stocker avec une proportion en liquide élevée ( cela diminue le volume occupé ) mais un problème de sécurité se pose en cas de hausse accidentelle de T.

Le stockage se fait à V et m cstts, donc à volume massique  $v$  constant (on est sur un point E d'abscisse cstte) .supposons que T passe de  $T_1$  à  $T_2 > T_1$ .

-1<sup>er</sup> cas (b):  $v_2 > v_C$  càd  $x_G$  initiale assez grand, P reste  $< P_s$ , le contenu devient gazeux à 100%, P ne devient pas trop forte

-2<sup>ème</sup> cas (a):  $v_2 < v_C$  càd trop grde proportion en liq initialement, le contenu devient liq à 100% et P devient énorme → risque d'explosion.

CCI : au départ, on a intérêt à créer le mélange avec  $x_G$  assez grand.