

# Chapitre 17 - Thermodynamique

## Description thermodynamique d'un système

Vincent Combette

PTSI 2023 - 2024



# Plan

- 1 Comment décrire un système de manière macroscopique ?
  - Généralités
  - Description thermodynamique d'un gaz parfait
  - Description thermodynamique d'une phase condensée idéale
  - Equilibre thermodynamique
- 2 Quelles sont les limites des modèles idéaux ?



# Plan

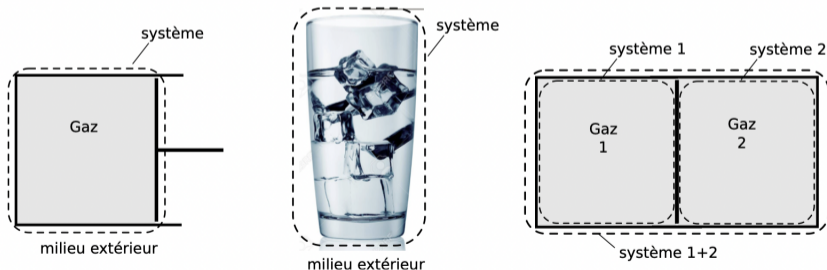
- 1 Comment décrire un système de manière macroscopique ?  
Généralités  
Description thermodynamique d'un gaz parfait  
Description thermodynamique d'une phase condensée idéale  
Equilibre thermodynamique
- 2 Quelles sont les limites des modèles idéaux ?



# Notion de système thermodynamique

**Système** : l'ensemble auquel on s'intéresse.

▷ Délimité par une surface de contrôle (qui est fictive ou réelle) : tout ce qui est dans la surface est le système, tout ce qui est en dehors est le milieu extérieur.





## Différents systèmes

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



## Grandeurs d'état

### Point-clé - Grandeur d'état



On appelle **grandeur d'état** thermodynamique une grandeur physique qui caractérise l'état d'un système.

- ▷ Elle est dite **extensive** si elle est proportionnelle à la taille du système.
- ▷ Elle est dite **intensive** si elle ne dépend pas de la taille du système.

- Exemples : pression  $P$ , température  $T$ , volume  $V$ , masse volumique  $\rho$ , quantité de matière  $n$ , énergie interne  $U$ , ...



## Distinction grandeur d'état extensive vs intensive

### Grandeur d'état extensive :

- Elles caractérisent l'**ensemble** du système

### Grandeur d'état intensive :

- Elles caractérisent **localement** le système, c'est-à-dire en un point donné.

▷ Si le système est coupé en deux parties égales, une grandeur extensive est divisée par deux, alors qu'une grandeur intensive n'est pas modifiée.



## Grandeur d'état massique et molaire

### Point-clé - Grandeurs d'état molaire et massique



Soit  $X$  une grandeur d'état extensive.

- ▷ Grandeur d'état massique associée :  $x = \frac{X}{m}$ .
- ▷ Grandeur d'état molaire associée :  $X_m = \frac{X}{n}$ .

- Les grandeurs d'état massiques et molaires sont **intensives**.





# Application

## Volume massique et volume molaire

- 1 Quel est l'ordre de grandeur du volume massique de l'eau ?
- 2 Quel est l'ordre de grandeur du volume molaire de l'air, dans les CNTP (Conditions Normales de Température et de Pression, soit  $T = 0^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ ) ?



## Grandeur d'état importante : la pression

### Point-clé - Pression et force pressante

La **pression** est la force par unité de surface qui s'exerce sur toute paroi en contact avec le gaz, le liquide ou le solide. Unité SI : le Pa ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^2$ ).

La force pressante (ou force de pression) est la résultante de ces forces de pression.

- Direction : perpendiculaire à la paroi ; sens : vers l'extérieur du fluide.
- Norme :  $F = P \times S$  où  $S$  est la surface sur laquelle la pression s'applique



# Grandeur d'état importante : la pression

## Aspect microscopique

Dans un gaz, il y a deux façons d'augmenter la force pressante (et donc la pression) :

- Augmenter le nombre de particules par unité de volume ( $n/V$ ), les chocs étant alors plus nombreux.
- Augmenter la vitesse des particules, c'est-à-dire augmenter la température  $T$  du gaz. Les chocs sont alors plus nombreux et plus violents.

Ces deux points sont contenus dans la loi des gaz parfaits, qui donne  $P = \frac{n}{V} \times RT$ .



# Plan

- 1 Comment décrire un système de manière macroscopique ?
  - Généralités
  - Description thermodynamique d'un gaz parfait
  - Description thermodynamique d'une phase condensée idéale
  - Equilibre thermodynamique
- 2 Quelles sont les limites des modèles idéaux ?



## Modèle du gaz parfait

Au niveau microscopique :

- Ensemble de **particules ponctuelles** (diamètre des constituants  $\ll$  distance entre les constituants).
- Pas d'**interaction à distance** entre les particules : elles ont un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions.

Au niveau macroscopique :

- Gaz caractérisé par une **équation d'état** (relation entre les grandeurs d'état du système) :

$$PV = nRT$$



# Application

## Manipuler l'équation d'état des gaz parfaits (1)



### Entraînement 18.1 — Quelques calculs de volume.



Calculer le volume (en L) occupé à  $T = 25\text{ °C}$  et sous une pression  $P = 1,0\text{ bar}$  pour les gaz suivants.

a) 100 g d'argon ( $M_{\text{Ar}} = 40\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) .....

b) 32 g de dioxygène  $\text{O}_2$  ( $M_{\text{O}} = 16\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) .....

c) 1,2 kg de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  ( $M_{\text{C}} = 12\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) .....



# Application

## Manipuler l'équation d'état des gaz parfaits (2)

### **Entraînement 18.7** — Masse volumique de l'eau.



On considère un gaz parfait de masse molaire  $M$ , à la pression  $P$  et à la température  $T$ .

a) Exprimer sa masse volumique  $\rho$  en fonction de  $M$ ,  $P$  et  $T$ . .....

b) La vapeur d'eau a pour masse volumique  $\rho = 0,595 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  à  $100^\circ\text{C}$  et  $1013 \text{ hPa}$ . Sa masse molaire est  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Est-ce compatible avec le modèle du gaz parfait ? .....



## Énergie interne d'un gaz parfait

Retour sur la description microscopique d'un G.P :

$$E_c = U = \frac{3}{2}nRT$$

Ainsi,

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2}RT = U_m(T)$$

↪ L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : première loi de Joule.

↪ Pour  $n = \text{cste}$ ,  $U = U(T)$ .





## Variation d'énergie interne d'un gaz parfait

Pour un système fermé ( $n = \text{cste}$ ), l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de  $T$ .

Variation associée :

$$dU = C_V dT$$

avec  $C_V$  la **capacité thermique** du gaz parfait.



## Capacité thermique à volume constante

### Point-clé - Capacité thermique à volume constante



La capacité thermique à volume constante, notée  $C_V$ , est définie par :

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{en } \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Dans le cas où  $C_V = \text{cste}$ , entre deux états d'équilibre,  $\Delta U = C_V \Delta T$ .

- On définit également la capacité thermique massique  $c_v$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et la capacité thermique molaire  $C_{V,m}$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



## Résumé : modèle du gaz parfait

### Point-clé - Modèle du gaz parfait



- ▷ Au niveau microscopique : particules ponctuelles sans interaction.
- ▷ Équation d'état :  $PV = nRT$ .
- ▷ Première loi de Joule :  $U = U(T)$  (pour un système fermé).
- ▷ Variation d'énergie interne :  $dU = C_V dT$  et  $\Delta U = C_V \Delta T$ .



# Plan

- 1 Comment décrire un système de manière macroscopique ?
  - Généralités
  - Description thermodynamique d'un gaz parfait
  - Description thermodynamique d'une phase condensée idéale
  - Equilibre thermodynamique
- 2 Quelles sont les limites des modèles idéaux ?



## Phase condensée idéale

- ▷ Phase condensée : solide ou liquide.
- ▷ Idéale :
  - **Incompressible** : son volume ne dépend pas de la pression.
  - **Indilatable** : son volume ne dépend pas de la température.



## Modèle de la phase condensée idéale

### Point-clé - Modèle de la phase condensée idéale



- ▷ Équation d'état :  $V = \text{cste}$ .
- ▷ Première loi de Joule :  $U = U(T)$  (pour un système fermé).
- ▷ Variation d'énergie interne :  $dU = C_V dT$  et  $\Delta U = C_V \Delta T$ .



# Plan

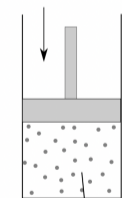
- 1 Comment décrire un système de manière macroscopique ?
  - Généralités
  - Description thermodynamique d'un gaz parfait
  - Description thermodynamique d'une phase condensée idéale
  - Equilibre thermodynamique**
- 2 Quelles sont les limites des modèles idéaux ?



# Qu'est-ce que l'équilibre ?

On constate que si l'on attend suffisamment longtemps, un système tend vers un état d'équilibre thermodynamique.

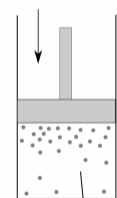
Compression lente



$p$  uniforme

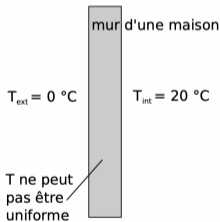
on peut parler de la pression du gaz

Compression rapide



$p$  non uniforme

on ne peut pas parler de LA pression du gaz



on ne peut pas parler de LA température du mur

$T_{ext} = 10 \text{ °C}$



un solide initialement chaud

si le solide conduit assez bien la chaleur, alors sa température est approximativement uniforme et on peut parler de LA température du solide





## Notion d'équilibre thermodynamique

### Point-clé - Equilibre thermodynamique



On dit qu'il y a **équilibre thermodynamique** (sous entendu au sein du système et avec le milieu extérieur) lorsque les grandeurs d'état sont **uniformes** et **stationnaires**, et qu'il n'y a plus aucun transfert avec le milieu extérieur.



## Différents équilibres

Équilibre thermodynamique = équilibre mécanique + équilibre thermique + équilibre physico-chimique

- **Équilibre mécanique** :  $P$  uniforme et stationnaire au sein du système et toute partie mobile est au repos :  $\sum \vec{F} = \vec{0}$
- **Équilibre thermique** :  $T$  uniforme et stationnaire au sein du système +  $T = T_{\text{ext}}$  (aucun flux thermique).
- **Équilibre physico-chimique** : quantités de matière uniforme et stationnaire au sein du système (concerne uniquement les réactions chimiques : il faut  $Q_r = K^\circ$ )).

Comment décrire un système de manière macroscopique ?



Equilibre thermodynamique

Quelles sont les limites des modèles idéaux ?



## Exercice n°3 du TD



# Plan

- 1 Comment décrire un système de manière macroscopique ?
  - Généralités
  - Description thermodynamique d'un gaz parfait
  - Description thermodynamique d'une phase condensée idéale
  - Equilibre thermodynamique
  
- 2 Quelles sont les limites des modèles idéaux ?



# Limites du modèle des gaz parfaits

Diagramme d'Amagat : tracé de  $PV = f(P)$ . Pour un G.P,  $PV = nRT$ , donc indépendant de  $P$ .

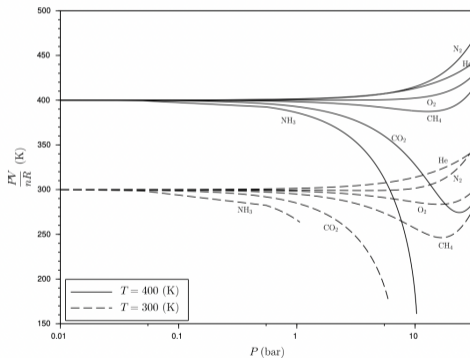
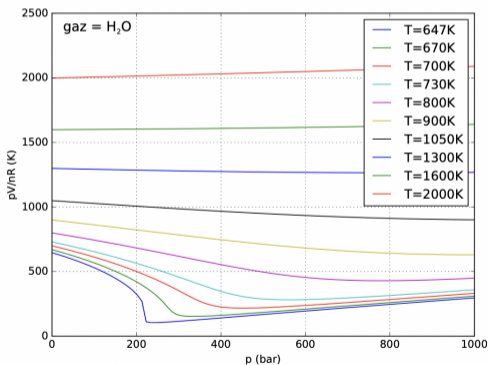


Figure: Diagrammes d'Amagat pour différents gaz et différentes températures (isothermes)



## Validité du modèle des gaz parfaits

### Interprétation :

- À haute pression les constituants sont proches les uns des autres, et donc leur taille n'est plus petite devant la distance entre constituants et ils interagissent à courte distance.
- À basse température, l'énergie cinétique des molécules est faible et les interactions entre elles ne sont plus négligeables.

**Conclusion :** le modèle des gaz parfaits est valide à faible pression et haute température.



## Validité du modèle des phases condensées idéales

Qu'en est-il pour un fluide réel ? Ce n'est rigoureusement jamais le cas. C'est par exemple la dilatation des liquides qui permet de fabriquer des thermomètres !

- À 25 °C, une augmentation de pression de  $dP = 1$  bar sur de l'eau liquide entraîne une variation relative de volume  $dV = 5 \times 10^{-3} \%$ .
- À pression fixée (1 bar), lorsque la température varie de 20°C à 30°C, le volume d'eau liquide suit une variation relative  $dV = 0,18\%$ .

Valeurs très faibles : le modèle des phases condensées idéales est valide pour nos conditions expérimentales.