

T1 INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE

I Système thermodynamique

I.1 Définitions

Un système thermodynamique comporte un ou plusieurs corps. Il est délimité par une surface de contrôle fermée qui en constitue la frontière, qui peut être matérielle (par exemple une paroi d'un récipient) ou bien non matérielle. Des transferts d'énergie ou de matière peuvent se produire à travers la surface de contrôle. Le nombre de particules (atomes ou molécules) à l'intérieur d'un système thermodynamique est très grand.

En fonction du type d'échange on utilise le vocabulaire suivant :

- **Système ouvert** : système à la frontière duquel les échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur sont possibles.
- **Système fermé** : système à la frontière duquel les échanges d'énergie avec l'extérieur sont possibles mais pas les échanges de matière.
- **Système isolé** : système à la frontière duquel aucun échange avec l'extérieur n'est possible, ni d'énergie ni de matière.

I.2 Homogène/inhomogène

Si le système est identique en tout point, c'est-à-dire si les paramètres le décrivant ont la même valeur partout, le système est dit **homogène**. Dans le cas contraire, il est **inhomogène**.

II Échelles d'étude

Échelle macroscopique : échelle correspondant au domaine observable expérimentalement à l'œil nu. À cette échelle la matière paraît continue. Distance caractéristique : supérieure au millimètre.

Échelle microscopique : échelle correspondant aux particules (atomes et molécules) constituant la matière. À cette échelle la matière est discontinue. Distance caractéristique : le nanomètre.

Échelle mésoscopique : échelle intermédiaire petite par rapport à l'échelle macroscopique, mais assez grande pour que les grandeurs physiques (température, pression, etc.) puissent être définies. Distance caractéristique : le micromètre.

III État d'un système thermodynamique

On se limitera à l'étude du **corps pur**, système formé d'un constituant unique caractérisé par une formule chimique.

III.1 État physique

Phase solide : État compact ordonné, modélisé par le cristal parfait : les éléments sont répartis périodiquement dans l'espace. Les solides ont un volume propre et ne peuvent s'écouler.

Phase liquide : État compact désordonné, permettant le déplacement des particules. Les liquides ont un volume limité mais pas de forme propre et peuvent s'écouler.

Phase gazeuse : État dispersé et désordonné, les particules se déplacent quasiment librement. Le gaz occupe tout l'espace qui lui est offert.

État condensé : regroupe l'état solide et l'état liquide, qui sont quasiment incompressibles.

État fluide : État caractérisant une matière qui peut s'écouler, soit un liquide soit un gaz.

Exercice : Quel est le nombre de particules d'eau solide (à 0 °C) de liquide et d'air contenues dans un volume $V = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ dans les conditions de température et de pression usuelles puis dans un volume $V' = 1,0 \mu\text{m}^3$? En déduire la distance moyenne entre deux particules.

On constate que la distance moyenne entre deux particules dans un gaz est dix fois plus grande que dans un liquide et dans un solide et est également dix fois plus grande que l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule.

Libre parcours moyen : Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives.

Dans les gaz le libre parcours moyen est supérieur à la distance moyenne entre les molécules et dépend de la taille de celles-ci. L'ordre de grandeur est de $0,1 \mu\text{m}$ dans les conditions de température et de pression usuelles. Pour les solides et liquides, l'ordre de grandeur du libre parcours moyen est proche de la distance moyenne entre les molécules et est souvent inférieur à leur diamètre puisque qu'elles sont quasiment en contact.

III.2 État thermodynamique

En thermodynamique classique, l'état macroscopique d'un système est défini par la connaissance de plusieurs grandeurs permettant de déterminer ses propriétés.

III.2.a) Paramètres (ou variables) d'état

L'expérience montre qu'il est nécessaire et suffisant de connaître un petit nombre de grandeurs macroscopiques pour décrire un système simple : ces grandeurs sont appelés **paramètres d'état du système**.

Grandeurs extensives : Grandeurs additives, liés aux dimensions du système et proportionnelles à la quantité de matière n (masse, volume, énergie...).

Grandeurs intensives : Grandeurs locales, définies en chaque point du système et indépendantes de la quantité de matière (pression, température, densité, concentration...).

Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive (par exemple la masse volumique).

III.2.b) État d'équilibre

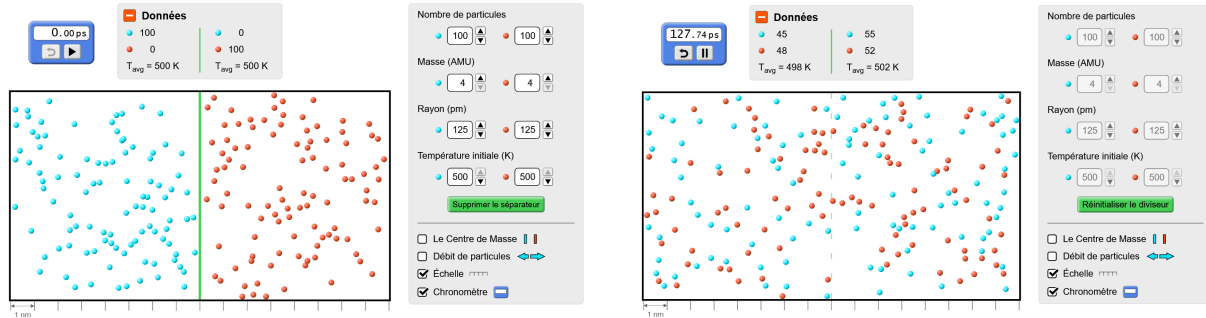
Un système est dit en équilibre lorsque toutes ses variables d'état sont constantes au cours du temps et qu'il n'y a pas d'échange avec le milieu extérieur.

L'équilibre doit être

- mécanique : la résultante des forces exercées sur chacune des parties du système est nulle ;
- thermique : la température de chaque partie du système est uniforme ;
- chimique ;
- électrique.

III.2.c) Principe d'uniformisation

L'expérience prouve que tout système isolé tend vers un état d'équilibre où ses grandeurs, densité moléculaire, pression température sont les mêmes en tout point. Le système tend à s'uniformiser du point de vue macroscopique. Une illustration est faite sur la simulation ci-dessous où deux gaz identiques séparés initialement par une paroi, sont au bout de quelques centaines de picosecondes réparties dans les deux compartiments de façon homogène.



https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_fr.html

III.2.d) Équation d'état

La relation de dépendance entre les différents paramètres d'état d'un système en équilibre macroscopique est appelée **équation d'état** du système.

Parmi les divers paramètres d'état, on choisit des paramètres d'état indépendants en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique du système.

L'équation d'état d'un gaz parfait à pour équation : $PV = nRT$

IV Constantes et relations utiles

Constantes	Symbole	Valeur
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Température : $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$

Quantité de matière : n nombre de moles de molécules du système $n = \frac{N}{N_A}$ (en mol) ;