

# Chapitre 13 : Systèmes thermodynamiques

## 1 Description d'un système thermodynamique

**Système.** Portion de l'univers limité par une frontière, où l'on peut distinguer l'intérieur et l'extérieur de cette portion.

**Système thermodynamique.** Système possédant un très grand nombre de degrés de liberté.

**Système fermé.** Un système est fermé s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur. Sinon il est ouvert.

**État macroscopique / microscopique.**  
L'état microscopique est la description de la position et de la vitesse de chacun des constituants (impossible à déterminer).

L'état macroscopique est donné par des variables thermodynamique qui décrivent l'ensemble.

**Variable extensive.** Variable thermodynamique qui décrit le système dans son ensemble et s'ajoute avec l'union de deux systèmes.

Exemples : mole, masse molaire, ...

**Mole.** Une mole correspond à  $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  éléments.  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro.

**Masse molaire.** Masse d'une mole d'une entité ( $M = m \cdot \mathcal{N}_A$ ).

**Variables intensives.** Variable thermodynamique qui décrit le système localement et ne varie pas lorsque l'on prend l'union de deux systèmes.

Exemples : température, pression, masse volumique, ...

**Température.** Variable intensive qui caractérise l'agitation désordonnée des atomes.

Unité : Kelvin (K)

Ou en Celsius :  $\theta(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$

**Masse volumique d'un système.** Quotient de la masse par le volume du système :  $\rho = \frac{m}{V}$  en  $kg/m^3$

**Pression.** Caractérise la force exercée par un fluide sur une paroi en contact avec lui. Cette force est :

$$\vec{F} = P \cdot S \cdot \vec{n}$$

Avec  $P$  la pression du fluide et  $S$  la surface en contact.

Unité :

- **Pascal** ( $1Pa = 1N/m^2$ )
- **bar**  $1bar = 10^5 Pa$

## 2 Coefficients thermoélastiques

**Coefficient de dilatation isobare.** Pour un système fermé, le coefficient  $\alpha$  est défini par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Bigg|_{P,n} \text{ en } K^{-1}$$

Interprétation : lorsque la température augmente de  $dT$  à pression constante, le volume augmente de  $dV = V\alpha dT$

**Coefficient de compressibilité isotherme.** Pour un système fermé, le coefficient  $\chi$  est défini par :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Bigg|_{T,n} \text{ en } Pa^{-1}$$

Interprétation : lorsque la pression augmente de  $dP$  à température constante, le volume varie de  $dV = -V\chi_T dP$

**Coefficient sans nom  $\beta$ .** Pour un système fermé, le coefficient  $\beta$  est défini par :

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \Bigg|_{V,n} \text{ en } K^{-1}$$

Interprétation : lorsque la température augmente de  $dT$  à volume constant, alors la pression augmente de  $dP = P\beta dT$

## 3 Modèle de phases simples

**Vitesse quadratique d'un gaz.** Elle est définie par :

$$v^* = \sqrt{\langle \|\vec{v}\|^2 \rangle}$$

**Énergie cinétique d'un gaz parfait.**

L'énergie cinétique moyenne  $\langle e_c \rangle = \frac{1}{2}mv^{*2}$  d'une molécule de masse  $m$  dans un gaz à la température  $T$  vaut :

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2}k_B \cdot T$$

Avec  $k_B = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$  constante de Boltzmann.

L'énergie cinétique de  $n$  moles de gaz parfait à la température  $T$  vaut donc :

$$E_c = \frac{3}{2}n \cdot \mathcal{N}_A \cdot k_B \cdot T$$

On peut également poser  $R = k_B \cdot \mathcal{N}_A = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$  qui est la constante des gaz parfaits.

*Vitesse quadratique d'un gaz parfait.*

On sait que pour un gaz parfait :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Donc 
$$v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

**Équation d'état du gaz parfait.** Un gaz parfait homogène à l'équilibre vérifie :

$$PV = Nk_B T = nRT$$

Avec  $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$

**Pression partielle d'un gaz dans un mélange.** Pression qu'aurait le constituant  $i$  d'un mélange s'il était seul dans les mêmes conditions de température et de volume.

**Pression d'un mélange idéal de gaz.**

Dans un mélange idéal de gaz, les gaz sont indépendants les uns des autres.

Donc :

$$P = \sum_k P_k$$

**Pression d'un mélange idéal de gaz parfait.** Pour un mélange de gaz parfait :

$$PV = \sum_k n_k RT = n_{\text{total}} RT$$

Un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait.

**Liquide/Solide incompressible/indilatable.** Conditions :

- Un solide/liquide indilatable à un coefficient  $\alpha = 0$
- Un solide/liquide incompressible a un coefficient  $\chi = 0$
- Si un solide/liquide est incompressible et indilatable alors  $V = cst$