

CHAPITRE ECT1

Description macroscopique
d'un système
thermodynamique à l'équilibre

➤ Problématique



FIGURE 1 : Casserole d'eau et pompe à vélo

Question : Quelles sont les gdrs caract. pour décrire les \neq syst. thermodynamiques : eau dans la casserole, air dans la pompe à vélo ?

➤ Mécanique

Dissipation d'énergie mécanique par frottements

⇒ **↑ de $T^{\circ}C$** : gdr non prise en compte

➤ Thermodynamique

Étude des **transferts d'énergie**
(systèmes macroscopiques)

Généralisation de la **conservation** de l'énergie
des systèmes isolés

Nouvelle forme d'énergie microscopique :
énergie interne

➤ **Modèles** thermodynamiques simples :

corps purs sous une seule phase

⇒ **Ptt nbre de variables à l'échelle macro**

1 Description d'un syst. thermodynamique

1.1 Système thermodynamique

➤ Définition : **syst. thermo.**

1 ou plus. **espèces chimiques**, 1 ou plus. **phases** , \neq **états**

➤ Autour du système thermodynamique

▪ Définition :

milieu extérieur

▪ Définition : **univers**

▪ Définition : **frontière**

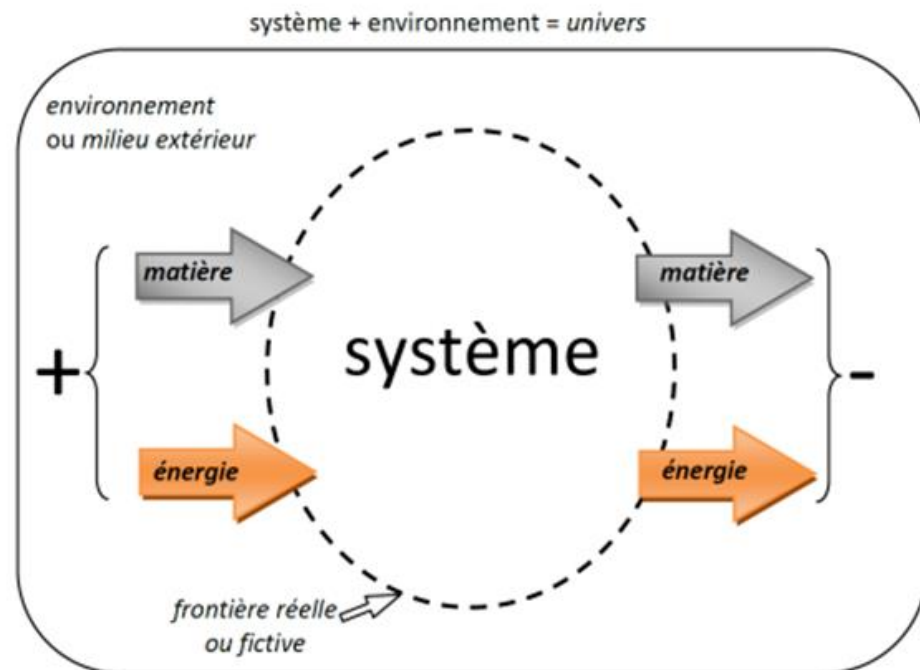


FIGURE 2 : Système thermodynamique

1.2 Interactions d'un système avec l'extérieur

➤ Nature des échanges



- **échanges de matière**

système **ouvert** : une partie de la frontière **fictive**

- **échanges d'énergie :**

- ❖ **travail mécanique δW**

travail mécanique des **forces de pression** qui s'échange au travers de parois **mobiles**

- ❖ **énergie thermique ou chaleur δQ**

Possible si paroi **diatherme**

Impossible si paroi **adiabatique**

➤ Nature des parois

Propriété : **Surface fermée délimitant le système :**

- **matérielle ou fictive ;**
- **fixe ou mobile ;**
- **diatherme ou adiabatique**

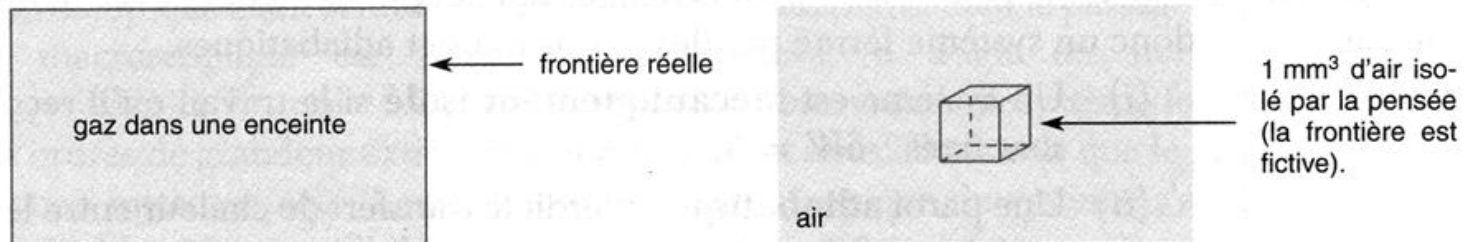


FIGURE 3 : Frontière matérielle (réelle) ou fictive



➤ Nature des systèmes

Système	Transfert de matière	Transfert d'énergie
Ouvert	Possible	Possible
Fermé	Impossible	Possible
Isolé	Impossible	Impossible

FIGURE 4 : Échanges possibles en fonction de la nature du système thermodynamique

➤ Convention thermodynamique (ou récepteur)

échanges du système avec le
milieu extérieur :

**positifs s'ils sont reçus
par le système**

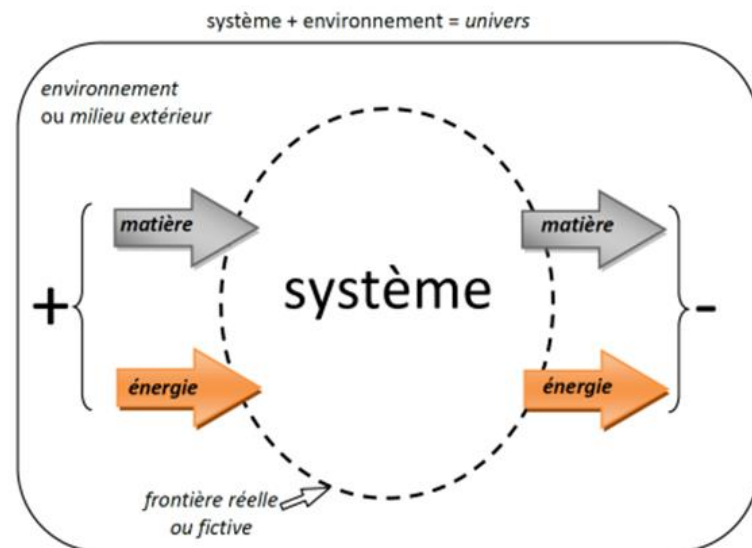


FIGURE 2 : Système thermodynamique

Système	Transfert de matière	Transfert d'énergie	
	Paroi : matérielle ou fictive ?	Paroi matérielle : fixe ou mobile ?	Paroi matérielle : diatherme ou adiabatique ?
Ouvert	Une partie fictive ($\delta n \neq 0$)	Fixe ($\delta W = 0$) ou mobile ($\delta W \neq 0$)	Diatherme ($\delta Q \neq 0$) ou adiabatique ($\delta Q = 0$)
Fermé	Matérielle ($\delta n = 0$)	Fixe ($\delta W = 0$) ou mobile ($\delta W \neq 0$)	Diatherme ($\delta Q \neq 0$) ou adiabatique ($\delta Q = 0$)
Isolé	Matérielle ($\delta n = 0$)	Fixe ($\delta W = 0$)	Adiabatique ($\delta Q = 0$)

FIGURE 5 : Nature des parois en fonction de la nature du système thermodynamique

➤ Cas de l'univers

Propriété : L'univers thermo = système isolé



➤ Exercice d'application 1

Décrire la nature du système thermodynamique constitué par l'eau contenue dans une casserole (cf. problématique), ainsi que la nature de la frontière. Donner un exemple de système fermé et de système isolé.

1.3 Échelles d'étude

➤ Échelle microscopique

- Définition

État **discontinu** de la matière

- État mécanique : **6 paramètres** ($6N$ pour N molécules)
thermodynamique statistique

➤ Échelle macroscopique

- Définition

État **continu** de la matière

- Étude du système :

lois physiques simples + peu de paramètres
thermodynamique classique

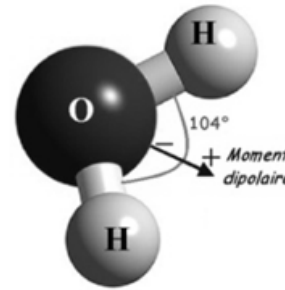


FIGURE 6 : De l'échelle microscopique (molécule d'eau)
à l'échelle macroscopique (verre d'eau)

➤ Changement d'échelle

Nombre d'Avogadro

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

➤ Échelle mésoscopique

▪ Définition

État **continu** de la matière

1.4 États de la matière



État physique	Caractéristiques microscopiques	Caractéristiques macroscopiques		
Solide	Compact Ordonné	Incompressible Volume propre, impossibilité de s'écouler	État condensé	
Liquide	Compact Désordonné	Incompressible Volume limité, pas de forme propre, possibilité de s'écouler		État fluide
Gaz	Dispersé Désordonné	Compressible Occupe tout le volume disponible, possibilité de s'écouler		

FIGURE 7 : Caractéristiques des états de la matière

1.5 Variables d'état

1.5.1 Définitions

- Variables descriptives d'un système

Définition

Propriété

- Variables d'état d'origine macroscopique

V et n

Définition : **mole**

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Définition : **quantité de matière n**

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ (mol)}$$

➤ Variables d'état d'origine microscopique

- Température T : rend compte de **l'agitation des particules**

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



- Pression P : résulte des **chocs des particules** sur les parois de l'enceinte

Définition : **pression P**

force pressante surfacique (par unité de surface)
exercée par le système sur l'extérieur

$$d\vec{F} = Pd\vec{S} = PdS\vec{n}_{ext}$$

1.5.2 Grandeurs extensives

- Définition :
- Propriété :
- Exemples

1.5.3 Grandeurs intensives

- Définition :
- Propriété :
- Exemples
- Remarque
- Définition : densité moléculaire
(particulaire) n^*

$$n^* = \frac{N}{V} \quad (\text{m}^{-3})$$

➤ Exercice d'application 2

Dans la problématique, la casserole en cuivre est cylindrique de rayon $R_c = 8,0 \text{ cm}$ et de hauteur $h_c = 10 \text{ cm}$. Sa masse à vide est $m_c = 1,3 \text{ kg}$. La masse volumique du cuivre est $\rho_{\text{Cu}} = 8,96.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et sa masse molaire est $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$. On suppose que le volume d'eau liquide est $V_e = 1,0 \text{ L}$.

1. Déterminer le nombre de molécules puis la densité moléculaire de la casserole et de l'eau liquide contenue dans la casserole
2. Même question pour l'air contenu dans la casserole (conditions usuelles de température et de pression).

➤ Grandeurs molaires et massiques



Définition : À tte gdr ext. G

▪ **grandeur molaire G_m**

$$G = nG_m \Leftrightarrow G_m = \frac{G}{n}$$

▪ **grandeur massique g**

$$G = mg \Leftrightarrow g = \frac{G}{m}$$

Grandeur extensive	Grandeur molaire (intensive)	Grandeur massique (intensive)
Volume V	$V_m = \frac{V}{n} = Mv$	$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$
Masse m	$M = \frac{m}{n}$	1
Quantité de matière n	1	$\frac{1}{M} = \frac{n}{m}$

FIGURE 8 : Grandeurs molaires et massiques

➤ Propriété :

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{N_A}{V_m}$$

2 Équilibre thermodynamique

2.1 Définition

- Définition : état stationnaire
- Définition : état d'équilibre thermodynamique

2.2 Conditions d'équilibre

➤ Propriété : équilibre thermodynamique

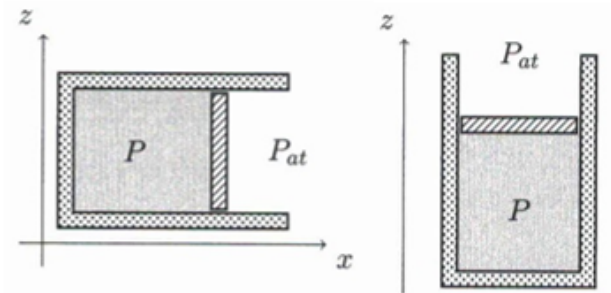
- équilibre mécanique
- équilibre thermique
- équilibre de diffusion

➤ Équilibre mécanique

Exercice d'application 3

On modélise la pompe à vélo bouchée à l'extrémité du flexible (cf. problématique) par une enceinte cylindrique de section S contenant un gaz parfait de pression P , fermée par un piston de masse m pouvant coulisser sans frottement. On note P_{at} la pression atmosphérique.

Déterminer l'expression de la pression P du gaz lors de l'équilibre mécanique dans les cas où l'enceinte est horizontale puis verticale.



Propriété



Système soumis qu'à des forces de pression:
équilibre mécanique \Leftrightarrow égalité des pressions de part et d'autre de la paroi mobile

➤ Équilibre thermique

Propriété :

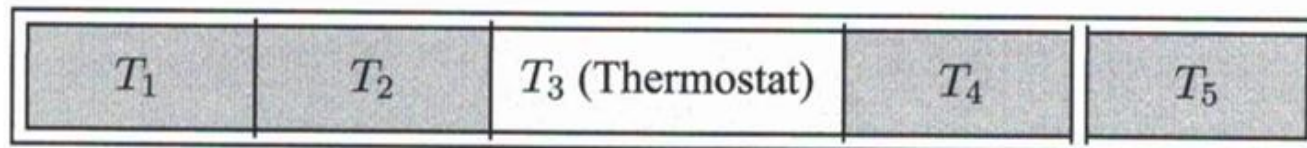
équilibre thermique $\Leftrightarrow T^\circ$ uniforme ds le syst.

Si parois diathermes, $T^\circ \text{ syst.} = T^\circ \text{ ext.}$



Exercice d'application 4

Cinq solides, initialement de températures T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 toutes différentes, sont mis en contact de la façon suivante. Sachant que le thermostat garde (et impose !) une température constante, quelles sont les températures des cinq solides à l'équilibre thermique ?



— paroi adiabatique

- - - paroi diatherme

➤ Équilibre de diffusion

Propriété

Équilibre de diffusion $\Leftrightarrow n$ uniforme ds syst.
constitué d'un corps pur diphasé

2.3 Équation d'état

➤ Définition

$$f(V, T, P, n) = 0$$

➤ Remarque

2.4 Cas du gaz parfait

➤ Modèle du gaz parfait (GP)

Définition : GP = modèle

- molécules ponctuelles
- pas d'interaction à distance

GPM : GP monoatomique

GPP : GP polyatomique

Remarque: gaz très dilué = GP

➤ Équation d'état à l'échelle macro pour un GP

$$PV = nRT$$

Diagram illustrating the units for the equation of state $PV = nRT$:

- P (Pressure) is in Pa (Pascals).
- V (Volume) is in m^3 (cubic meters).
- n (Amount of substance) is in mol (moles).
- R (Gas constant) is in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Joules per mole per Kelvin).
- T (Temperature) is in K (Kelvin).



Définition : **Constante des gaz parfaits**

$$R = N_A \cdot k_B = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

➤ Remarque

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann

➤ Homogénéité

➤ Utilisation de l'équation d'état

👁 Animation 1 : Physique et simulation numérique / Thermodynamique / Cinétique des gaz / Simulation d'un gaz parfait (2)

<http://subaru.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/cinegaz.html>

➤ Exercice d'application 5

1. Déterminer le volume molaire V_m , le volume massique v et la masse volumique ρ de l'air assimilé à un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression (CNTP : 0°C et 1,013 bar). L'air est constitué de 80% de N_2 et de 20% de O_2 .
2. Déterminer le volume massique $v_{eau,GP}$ de la vapeur d'eau, assimilée à un gaz parfait, sous pression atmosphérique.

➤ Exercice d'application 2 (suite)

2.5 Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

- Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

Définition : phase condensée

- indilatable
- incompressible

- Équation d'état

$$V_m = cste$$



- Exercice d'application 6

Déterminer le volume massique v et le volume molaire V_m de l'eau à température ambiante et sous pression atmosphérique.

3 Énergie interne et capacité thermique à volume constant

3.1 Énergie interne

➤ Nécessité d'une grandeur énergétique

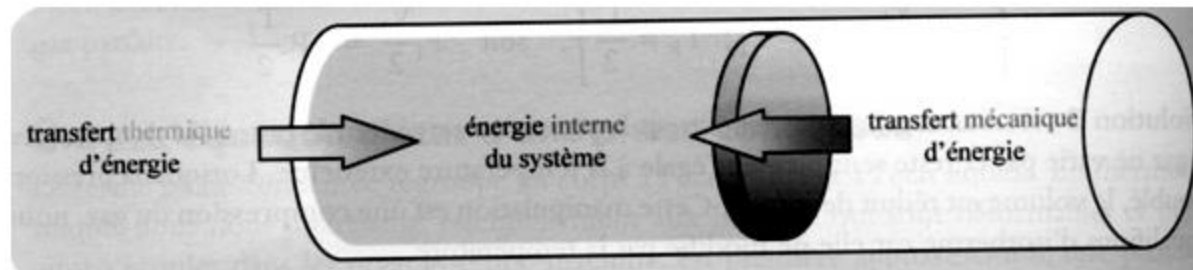


FIGURE 9 : Réduction du volume occupé par un gaz parfait

➤ Définition : **énergie interne U**

➤ Que représente l'énergie interne ?

Système au repos : pas d'énergie (ni cinétique, ni potentielle) d'origine macro.

$$U = E_C^{micro} + E_{P,int}^{micro}$$

E_C particules micro
Agitation moléculaire
↗ avec T

E_P interne
Interaction particules
↗ en val. abs quand V ↘

➤ Propriété : **fonction d'état** $U(T, V)$

➤ Extensivité

Propriété : $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$

3.2 Cas du gaz parfait

3.2.1 Énergie interne du gaz parfait

➤ Expression de l'énergie interne

$$E_{P,int}^{micro} = 0.$$

$$U_{GP} = E_C^{micro}$$

➤ Cas du gaz parfait monoatomique (GPM)

Propriété :

$$U_{GPM}(T) = \frac{3}{2}nRT$$



➤ Grandeurs intensives associées

- Énergie interne molaire :

$$U_{m,GPM} = \frac{U_{GPM}}{n} = \frac{3}{2}RT \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

- Énergie interne massique :

$$u = \frac{U_{GPM}}{m} = \frac{U_{m,GPM}}{M} = \frac{3}{2} \frac{RT}{M} \quad (\text{J.kg}^{-1})$$

➤ Cas du gaz parfait monoatomique (GPP)

Propriété :

$$U_{GPP}(T) = \frac{5}{2} nRT$$

➤ 1^{ère} loi de Joule :

$$U = U(T) \text{ ou } U_m = U_m(T)$$



3.2.2 Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

➤ Définition : C_V

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad (\text{J.K}^{-1})$$

➤ Grandeurs intensives associées

▪ Capacité thermique molaire

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{C_V}{n} \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

▪ Capacité thermique massique

$$c_V = \frac{du}{dT} = \frac{C_V}{m} \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1})$$

➤ Cas du gaz parfait monoatomiquePropriété

$$C_{V,GPM} = \frac{3}{2} nR$$

➤ Cas du gaz parfait polyatomique

$$C_{Vm,GPP}(T) = f(T)$$

➤ Variation d'énergie interne

$$U_{GPM}(T_B) - U_{GPM}(T_A) = C_V(T_B - T_A)$$

$$\Delta U_{AB,GPM} = C_V \Delta T$$

➤ Exercice d'application 7

- Déterminer les capacités thermiques molaire et massique à volume constant de l'hélium.
- Même question pour l'air dans les conditions usuelles de température.

3.3 Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

➤ Énergie interne

Propriété

$$U = U(T) \text{ ou } U_m = U_m(T)$$

➤ Capacité thermique à volume constant

Propriété

$$C_V \simeq \text{cste}$$

➤ Variation d'énergie interne

$$U(T_B) - U(T_A) = C_V (T_B - T_A)$$

$$\Delta U_{AB} = C_V \Delta T$$



➤ Exemples

- Cas de l'eau liquide
- Cas des solides

$$c_{V,\text{eau liq}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$C_{Vm,\text{eau liq}} = c_{V,\text{eau liq}} M_{\text{eau}} = 75,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Eau solide : } C_{Vm,\text{eau sol}} = 37 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Cuivre } C_{Vm,\text{cuivre}} \simeq 25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$