

# Introduction à la thermodynamique

---

## I - Du microscopique au macroscopique

- **Ordres de grandeurs moléculaires :**

- ▷ Quelques dizaines de grammes de matière  $\sim 1 \text{ mol} \sim 6 \cdot 10^{23}$  molécules;
- ▷ Taille d'une molécule  $\sim 10^{-10} \text{ m}$ ;
- ▷ Distance entre molécules  $\sim 10^{-10} \text{ m}$  dans un liquide ou un solide,  $\sim 10^{-8} - 10^{-9} \text{ m}$  dans un gaz;
- ▷ Libre parcours moyen = distance parcourue par une molécule entre deux collisions  $\lesssim 10^{-10} \text{ m}$  dans un liquide,  $\sim 10^{-7} \text{ m}$  dans un gaz.

- **Échelles de description :**

- ▷ Macroscopique = échelle de l'ensemble du système, la matière est continue mais ses propriétés potentiellement inhomogènes;
- ▷ Microscopique = échelle des atomes et des molécules, la matière est discontinue;
- ▷ Mésoscopique = échelle intermédiaire, la matière est continue et ses propriétés localement uniformes.

- **Micro-état vs. macro-état :** plutôt que la donnée des positions et vitesse de chaque molécule, le système est décrit par un petit nombre de grandeurs d'état.

- **Grandeur d'état** = grandeur physique qui caractérise l'état actuel du système, indépendamment de la façon dont il a été amené dans cet état.

- ▷ Extensive = proportionnelle à la masse, caractérise l'ensemble du système ( $V, n, \text{etc.}$ );
- ▷ Intensive = indépendante de la masse, peut être définie localement ( $T, P, \rho \text{ etc.}$ ).

- **Variables d'état** = jeu minimal de grandeurs d'état suffisant à caractériser complètement le système ;

- **Fonction d'état** = grandeur d'état qui se déduit des variables d'état.

## II - Modèle du gaz parfait

- **Équation d'état :  $PV = nRT$**

   **Attention !** Utiliser les unités SI dans les calculs numériques :  $P$  en Pascal,  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $T$  en Kelvin.

- **Écriture intensive** en divisant par la quantité de matière ou la masse.

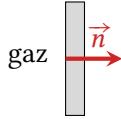
→ tous les gaz parfaits ont le même volume molaire, mais le volume massique et la masse volumique dépendent de la nature du gaz.

- **Modèle microscopique** : molécules de taille négligeable, qui n'interagissent entre elles que par choc, dont la distribution de probabilité de vitesse est parfaitement homogène (identique en tout point) et isotrope (indépendante de la direction).

- **Température cinétique** :  $\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m_0 u^2 = \frac{3}{2} k_B T$

- ▷  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  vitesse quadratique moyenne  $\sim 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le diazote ou le dioxygène de l'air;
- ▷  $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  constante de Boltzmann.

- **Pression** : force exercée sur une paroi en raison des collisions des molécules,



$$\vec{F} = PS\vec{n}$$

avec  $\vec{n}$  un vecteur unitaire normal à la paroi.

- **Énergie interne** = somme des énergies cinétiques et potentielles microscopiques des molécules.

Pour un GP l'énergie interne ne dépend que de la température (première loi de Joule), mais pas de la pression :

$$U = \begin{cases} \frac{3}{2}nRT & (\text{GPM}) \\ \frac{5}{2}nRT & (\text{GPD}) \end{cases} \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta U = C_V \Delta T} \quad \text{avec} \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} \frac{3}{2}nR & (\text{GPM}) \\ \frac{5}{2}nR & (\text{GPD}) \end{cases}$$

$C_V$  = capacité thermique isochore. Résultats indépendants de la nature du gaz.

### III - Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

- **Équation d'état** : la pression et la température ne jouent (quasiment) aucun rôle sur le volume d'un liquide ou d'un solide, qui est très peu compressible et très peu dilatable.

$$\rightsquigarrow \text{modélisation : } V_m = \frac{V}{n} = \text{cte}$$

- **Énergie interne** ne dépend que de  $T$  mais pas de  $P$

$$\rightsquigarrow \Delta U = C \Delta T$$

avec  $C$  la capacité thermique, usuellement donnée sous forme massique  $c = C/m$ .

### IV - Équilibre thermodynamique

- **Définition** : un système est à l'équilibre thermodynamique ...

- ▷ si son état n'évolue pas si il est brusquement isolé de son environnement, ou coupé en deux par une paroi (rigoureux mais peu exploitable);
- ▷ s'il n'y a pas de flux ni de matière ni d'énergie au sein du système (pour l'an prochain);
- ▷ si toutes ses variables d'état sont uniformes et constantes (condition suffisante mais pas nécessaire).

⚠️⚠️⚠️ **Attention !** Un état stationnaire (= qui n'évolue pas dans le temps) peut être hors-équilibre.

- **Équilibre thermique** :  $T$  uniforme et constante.

- ▷ deux systèmes en équilibre thermique ont la même température;
- ▷ pour cela la paroi qui les sépare doit permettre les transferts thermiques : paroi diatherme ou diathermane (contraire de paroi calorifugée);
- ▷ les transferts thermiques sont des phénomènes lents, atteindre l'équilibre thermique est donc souvent « assez long ».

- **Équilibre mécanique** : parois du système immobiles.

- ▷ étude de l'équilibre mécanique = application du PFD/TRC aux parois mobiles du système;
- ▷ atteindre l'équilibre mécanique est souvent plus rapide qu'atteindre l'équilibre thermique.