

1 Introduction

1.1 Quelques ordres de grandeur

Combien y-a-t-il de molécules

▷ dans un verre d'eau ?

▷ dans la salle de classe ?

Dans les systèmes courants, on peut retenir le nombre d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \sim 10^{24}$$

pour estimer le nombre de molécules qu'il contient.

Comment décrire ce système ? Avec les outils de simulation de dynamique moléculaire les plus performants, on peut calculer les trajectoires individuelles d'environ 10^{12} molécules.

▷ il faudrait un nombre impossible d'ordinateurs pour décrire ne serait-ce qu'un verre d'eau.

Est-ce utile ? Non, on aurait beaucoup trop d'informations, bien plus que nécessaire. On veut simplement quelques critères permettant de décrire et quantifier quelques phénomènes (changements d'états, transferts thermiques, fonctionnement des moteurs thermiques, réfrigérateurs, etc.).

1.2 Échelles de description d'un fluide

On peut définir trois échelles :

▷ l'échelle

▷ l'échelle

▷ l'échelle

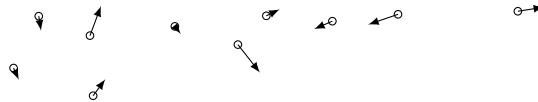
2 Paramètres d'état et variables d'état

2.1 Définition



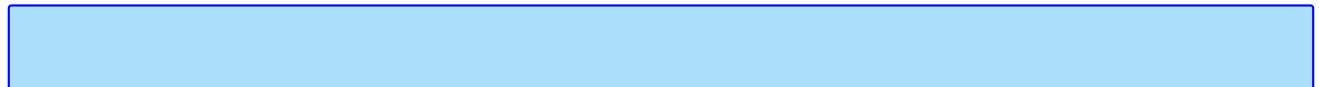
2.2 Température

Les particules sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique : on parle d'**agitation thermique**. Il n'y a pas de mouvement d'ensemble, les mouvements de chaque particule sont désordonnés.



Définition. La température

Remarque. On dit **kelvin** et non degré kelvin. Par ailleurs, on note souvent θ la température en degrés Celsius, et on a :

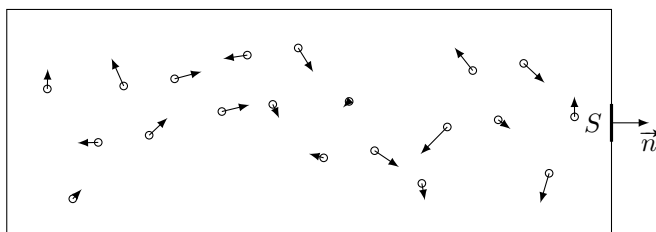


Exemple

| Une tasse de café tend à avoir la même température que la pièce environnante.

2.3 Pression

Lorsque les particules, à cause de l'agitation thermique, frappent la paroi, celle-ci subit une force, d'autant plus grande que la surface l'est.



Lorsque la particule frappe la paroi, elle fait demi-tour. Elle a donc subi une force dirigée vers l'intérieur. Par action-réaction, elle a exercé une force dirigée vers l'extérieur, d'autant plus grande que sa quantité de mouvement l'était.

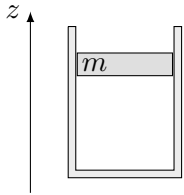
Définition. La pression

Remarque. Le pascal est une unité assez petite, on utilise souvent le bar qui est la pression usuelle :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Il y a **équilibre mécanique** lorsque la somme des forces appliquées sur le système est nulle.

Un récipient est séparé de l'extérieur par un piston mobile de masse m . Déduire de la relation d'équilibre mécanique la pression P_1 dans le récipient.



Définition. Un système est à l'équilibre thermodynamique si les paramètres d'état sont tous définis et constants dans le temps. Il doit être :

- à l'équilibre
- à l'équilibre
- à l'équilibre

2.4 Autres exemples

On sera amené à considérer d'autres exemples de paramètres d'état :

- la masse m du système (en kg) ;
- le volume V du système (en m^3) ;
- la quantité de matière n du système (en mol).

Dans le cas d'autres systèmes que les gaz, ces paramètres peuvent être électrique (charge q , potentiel $V, \dots$), chimique (potentiel chimique), etc.

2.5 Variables extensives et intensives

Définition. Une variable **extensive**

Définition. Une variable **intensive**

Exemples.

2.6 Grandeurs massique et volume molaire

Définition. À une variable extensive X , on associe :

- la grandeur massique :
- la grandeur molaire :

X_m et x sont alors intensives.

Exemple

▷ volume :

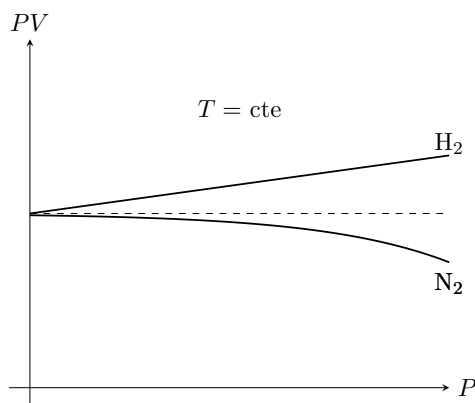
▷ masse :

3 Description d'un gaz

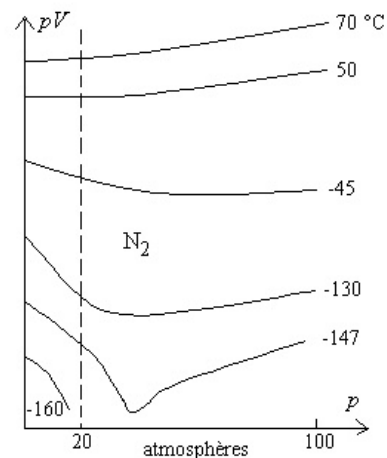
3.1 Comportement expérimental d'un gaz

Bref historique :

- au XVII^{ème} siècle, Boyle et Mariotte ont montré que lorsque l'on comprime un gaz à température constante, pour de faibles pressions, le produit PV reste constant.
- Avogadro et Ampère ont montré que ce produit PV à une température donnée était indépendant de la nature du gaz et était proportionnel au nombre de mole de particules n .
- Dans les années 1900, Amagat a constaté qu'à température ambiante, un gaz de diazote est plus compressible qu'un gaz de dihydrogène. Pour quantifier cette observation, il a tracé le diagramme PV en fonction de P à T constant.



Allure du diagramme d'Amagat pour deux gaz distincts pour des faibles pressions.



Allure du diagramme d'Amagat pour le $N_2(g)$ à différentes températures.

3.2 Loi des gaz parfaits

Définition. Lorsqu'un système est à l'équilibre thermodynamique, les paramètres d'état P , V , T et n sont reliés par une **équation d'état**.

Le modèle du gaz parfait est un modèle utilisé pour décrire les gaz à de faibles pressions et à des températures pas trop basses.

Équation d'état du gaz parfait. Dans le cas du modèle du gaz parfait, l'équation d'état est :

P désigne la pression du gaz (en Pa), V le volume qu'il occupe (en m^3), n sa quantité de matière (en mol) et T sa température (en K). R est une constante physique $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque. À de plus fortes pression, on utilise l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

prenant en compte la taille des molécules (via b) et l'attraction entre celle-ci (via a).

Volumes molaires et massiques du gaz parfait.

4 Cas des phases condensées

On appelle **phase condensée** un solide ou un liquide. Une phase condensée :

- a une masse volumique nettement plus importante qu'un gaz ;
- est peu compressible (le volume change peu lorsque la pression augmente) ;
- est peu dilatable (le volume change peu lorsque la température augmente).

Équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable. Le volume d'une phase condensée ne dépend pas de la pression, ni de la température :

Le volume ne dépend que de la quantité de matière.

Volumes molaire et massique de l'eau.

Remarque. Si on prend en compte le fait que le volume change un peu avec la pression et avec la température, on peut écrire :

$$\frac{V}{n} = V_{m,0} (1 + \xi_T (T - T_0) + \alpha (P - P_0))$$

α mesure la compressibilité et ξ_T sa dilatation thermique.

5 Système thermodynamique et transformations thermodynamiques

Définition. En thermodynamique, on étudie principalement les échanges entre ce que l'on définit comme le **système thermodynamique** et le reste, le milieu extérieur. Un système est dit :

- **isolé**
- **fermé**
- **ouvert**

Par convention, une énergie reçue par le système depuis le milieu extérieur est **positive**.

Exemples

- ▷ système isolé :
- ▷ système fermé :
- ▷ système ouvert :

Définition. Une **transformation** est un phénomène physique ou chimique qui produit la variation d'au moins un paramètre d'état du système. L'état de départ est **l'état initial**, l'autre est **l'état final**. Ces deux états sont des états d'équilibre thermodynamique du système.

Les transformations sont très nombreuses et peuvent être de types très différents.

Exemple

Définition. Une transformation est dite

- **isochore**
- **monotherme**
- **isotherme**
- **monobare**
- **isobare**

Définition. Un **cycle**