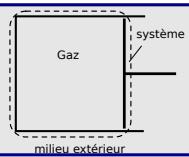


# Décrire l'état d'un système thermodynamique

## I) Grandeurs caractérisant un système thermodynamique

### 1 - Définition du système

isolé | fermé/ouvert



### 2 - Grandeurs d'état

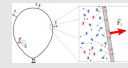
a/ Température  $T$



c/ Énergie interne  $U$

micro :  $U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$

b/ Pression  $p$



et bien d'autres

$V, m, \rho, \dots$

$$\|\vec{F}\| = p \times S$$

### 3 - Grandeurs intensives et extensives

a/ Définition : locale (intensives) / prop. taille système (extensives)

b/ Grandeurs molaires et massiques

exemples :  $V_m = V/n, v = V/m = 1/\rho$

$$U_m = U/n, u = U/m$$

### 4 - Équations d'état

$p, V, T, V_m, n, U, \rho, m$  reliées par beaucoup de grandeurs d'état

$$pV = nRT \text{ (équation d'état)}$$

$$\rho = m/V \text{ (définition)}$$

etc.

- 2 suffisent pour connaître toutes les intensives ex :  $\rho(T, p), u(T, p)$

- ③ suffisent pour toutes les extensives ex :  $U(T, p, n)$

→ donnent l'état du système

### 5 - Capacités thermiques

$$U = U(T, V, n) \xrightarrow{\text{déf}} C_V = \frac{dU}{dT}$$

↑ constants

## II) Modèles de la matière

### 1 - Pour les gaz : modèle du gaz parfait

a/ Hypothèses et conséquences

$$\begin{cases} pV = nRT \\ U_m = U_m(T) \\ dU = C_V dT \text{ et } \Delta U = C_V \Delta T \end{cases}$$

b/ Limites du modèle et comparaison gaz réel

### 2 - Pour les solides et liquides :

modèle de la phase condensée idéale (incompressible et indilatable)

a/ Hypothèses et conséquences

$$\begin{cases} V = \text{cst} \\ U_m = U_m(T) \\ dU = C_V dT \text{ et } \Delta U = C_V \Delta T \end{cases}$$

b/ Limites du modèle et comparaison réel

## III) Être à l'équilibre

### 1 - Quand les grandeurs d'état sont-elles définies ?

parler de LA pression ou de LA température du système

↓  
nécessité d'avoir  $p$  uniforme, ou  $T$  uniforme

### 2 - Équilibre thermodynamique

mécanique :  $p(x, t) = \text{cst}$  et immobilité

thermique :  $T(x, t) = \text{cst}$  et  $T = T_{\text{ext}}$

physico-chimique :  $n_i(x, t) = \text{cst}$

## Ce qu'il faut connaître

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- ▶<sub>1</sub> Que signifient "système fermé" et "système isolé" ?
- ▶<sub>2</sub> Que signifient "grandeur d'état intensive" et "grandeur d'état extensive" ? Citer trois exemples de chaque.
- ▶<sub>3</sub> Pour une grandeur extensive comme  $V$ , quelle est la définition des grandeurs molaire et massique associées ?
- ▶<sub>4</sub> Quelle est l'interprétation microscopique de l'énergie interne ?
- ▶<sub>5</sub> Comment est définie la capacité thermique à volume constant (en fonction d'une dérivée de  $U \dots$ ) ?
- ▶<sub>6</sub> Quel est l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide ?

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- ▶<sub>7</sub> Quelle est l'équation d'état d'un gaz supposé parfait ?  
Comment s'écrit sa variation d'énergie interne  $\Delta U$  pour une variation de température  $\Delta T$  ?

- ▶<sub>8</sub> Mêmes questions pour une phase condensée supposée idéale (incompressible et indilatable). →

EC2

\_\_\_\_\_ (cours : III)

- ▶<sub>9</sub> Pour un système à l'équilibre thermodynamique, que peut-on dire de  $p$  et  $T$  ? (en termes d'uniformité et de relation avec les grandeurs extérieures)

# Ce qu'il faut savoir faire

- \_\_\_\_\_ (cours : I)  
►<sub>10</sub> Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. → **EC1**
- \_\_\_\_\_ (cours : III)  
►<sub>11</sub> Déduire une pression ou une température d'une condition d'équilibre mécanique ou thermique. → **EC3**

## Exercices de cours

### Exercice C1 – Utiliser l'équation d'état du gaz parfait

On considère de l'air à 25 °C et 1 bar, que l'on décrit à l'aide du modèle du gaz parfait. Sa masse molaire est  $M = 29 \text{ g/mol}$ . On donne la constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1 - Donner l'expression de la masse volumique de l'air en fonction de  $T$  et de  $p$ . Faire l'application numérique.
- 2 - Faire de même avec le volume molaire. Quelle est l'interprétation de cette grandeur ?

### Exercice C2 – Calculer une variation d'énergie interne

À la fin de la descente du cycliste, les disques du vélo sont à une température de 220 °C (contre 20 °C initialement). Leur masse est de  $m = 0,5 \text{ kg}$  et la capacité thermique massique de l'acier est  $c_V \simeq 1000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . On les modélise comme des phases condensées idéales.

- 1 – Calculer leur augmentation d'énergie interne.

### Exercice C3 – Exploiter une condition d'équilibre

On considère un gaz de pression initiale  $p_i = 2 \text{ bar}$ , température  $T_i = 400 \text{ K}$  et volume  $V_i$ , contenu dans un cylindre de rayon  $R = 10 \text{ cm}$ , fermé sur le haut par un piston mobile de masse négligeable.

- 1 - On laisse le système longtemps dans une pièce dont la température est  $T_0 = 300 \text{ K}$  et la pression  $p_0 = 1,0 \text{ bar}$ . Le volume du gaz évolue pour atteindre  $V_0 = 2 \text{ L}$ . Nommer le(s) type(s) d'équilibre atteint(s), et en déduire la pression et la température au bout d'un temps long.
- 2 - On ajoute une masse  $m = 50 \text{ kg}$  sur le piston mobile. Le système évolue-t-il ? Si oui, déterminer la pression  $p_f$  et la température  $T_f$  au bout d'un temps long. En déduire également le rapport  $V_f/V_0$  (le gaz est supposé parfait).

## Cours

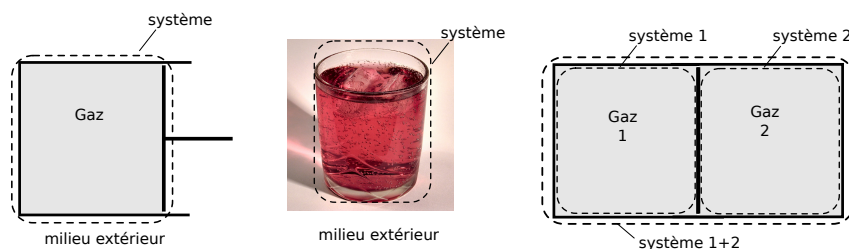
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On a (par définition)  $R = N_A \times k_B$ .

## I – Grandeurs (macroscopiques) caractérisant un système thermodynamique

### 1 – Définition du système

- Le **système** est l'ensemble auquel on s'intéresse.

On peut le délimiter par une **surface de contrôle** (qui est fictive ou réelle) : tout ce qui est dans la surface est le système, tout ce qui est en dehors est le **milieu extérieur**.



### Types de systèmes

Il peut y avoir des échanges entre le système et le milieu extérieur. On distingue :

- **Système fermé** : le système n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.

**Exemples** : un gaz dans une enceinte, le compartiment d'un réfrigérateur, un verre d'eau (si on néglige l'éva-

poration).

**Contre-exemples** : on parle de système ouvert. Un tuyau où de l'eau s'écoule, de l'eau qui s'évapore, ...

► **Système isolé** : le système n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

**Exemples** : le compartiment d'une glacière (à condition de pouvoir négliger les transferts thermiques vers l'extérieur) ; un thermos (même remarque)...

**Contre-exemples** : un gaz que l'on comprime (il reçoit le travail mécanique qui sert à le comprimer) ; l'intérieur d'un four (il reçoit de l'énergie thermique)...

## 2 – Grandeurs d'état

### Grandeurs d'état

Ce sont toutes les grandeurs *macroscopiques* qui permettent de décrire *l'état* du système considéré.

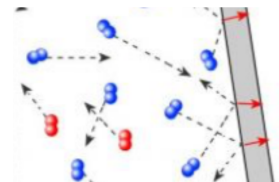
**Exemples** : pression  $p$ , température  $T$ , volume  $V$ , énergie interne  $U$ , masse volumique  $\rho$ , quantité de matière  $n$ , etc...

Littéralement, ce sont des grandeurs qui caractérisent **l'état** du système à un instant donné.

### a/ Température

#### Point de vue microscopique :

Les constituants d'un gaz ou d'un liquide sont en constante agitation. Même les constituants d'un solide oscillent autour de leur position d'équilibre. Cette agitation se traduit par une énergie cinétique moyenne non nulle.



#### Point de vue macroscopique :

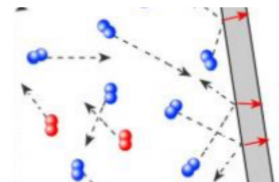
### Température

La température est la traduction de l'agitation microscopique des constituants de la matière : elle est proportionnelle à leur énergie cinétique. Unité SI : kelvin (K).  $(T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15)$

### b/ Pression

#### Point de vue microscopique :

Les constituants d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide appuient ou tapent sans cesse sur les parois qui les entourent : il en résulte une force nette dirigée vers l'extérieur.



#### Point de vue macroscopique :

### Pression et force pressante

La pression est la force par unité de surface qui s'exerce sur toute paroi en contact avec le gaz, le liquide ou le solide.

Unité SI : pascal (Pa),  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ . On utilise aussi le bar,  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

La force pressante est la résultante de ces forces de pression :

- Direction : perpendiculaire à la paroi ; sens : vers l'extérieur du fluide.
- Norme :  $\|\vec{F}\| = p \times S$  où  $S$  est la surface sur laquelle la pression s'applique.

### c/ Énergie interne

→<sub>1</sub> Rappeler la définition de l'énergie mécanique d'un système. Cette énergie est-elle toujours conservée ?

Nous aimerions donc étendre la définition de l'énergie mécanique, en lui ajoutant un terme, afin d'obtenir dans tous les cas une conservation de l'énergie.

**Exemple** : un cycliste de masse totale  $m = 100 \text{ kg}$  part d'une altitude  $h = 200 \text{ m}$  et se laisse descendre jusqu'en bas, puis il freine et s'arrête.

– Énergie mécanique au départ :

– Énergie mécanique à l'arrivée :

### Point de vue microscopique :

À l'échelle microscopique, les atomes ou molécules possèdent une énergie cinétique d'agitation (liée à la température), ainsi qu'une énergie potentielle d'interaction (par exemple celle qu'il faut vaincre pour faire fondre un solide).

→ C'est cette forme d'énergie qu'il manque dans les bilans ci-dessus !

### Point de vue macroscopique :

#### Énergie interne

- ▶ L'énergie interne  $U$  correspond à :
  - l'énergie cinétique microscopique  $E_{c,micro}$  des constituants (du fait de l'agitation thermique)
  - et à l'énergie d'interaction  $E_{p,micro}$  entre les constituants (par exemple aux énergies de liaisons dans un solide ou un liquide)

$$U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$$

- ▶ L'énergie interne est une grandeur d'état : elle caractérise l'état du système à un instant donné, et elle dépend d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques comme  $T$  ou  $V$ .
- ▶ Elle est extensive.
- ▶ Unité SI : joule.

→ Comment l'énergie interne d'un corps varie-t-elle si on augmente sa température, pourquoi ?

## 3 – Grandeurs d'état intensives et extensives

### a/ Définition

#### Grandeurs d'état intensives VS extensives

On distingue :

- ▶ Les grandeurs **intensives**, qui ne dépendent pas de la taille du système. Elles caractérisent **localement** le fluide ou le matériau considéré (c'est-à-dire en un point  $M$ ).  
**Exemples :**
- ▶ Les grandeurs **extensives**, qui sont proportionnelles à la taille du système (donc proportionnelle à son volume ou à sa masse ou à sa quantité de matière).

Si on fait une copie du système, et qu'on considère ensemble le système et sa copie, elles sont multipliées par deux.

**Exemples :**

$m$	$p$	$m$	$p$
$n$	$\rho$	$n$	$\rho$
$V$		$V$	
$T$		$T$	

↓  
copie

$2m$   $2n$   $2V$  grandeurs extensives  
 $T$   $p$   $\rho$  grandeurs intensives

(Certaines grandeurs ne sont ni l'un ni l'autre, par exemple  $V^2$  ou  $1/n$ , etc...)

→ Compléter les exemples ci-dessus avec les grandeurs suivantes : pression  $p$ , température  $T$ , volume  $V$ , quantité de matière  $n$ , masse volumique  $\rho$ , masse  $m$ , énergie interne  $U$ , ...

Pour s'aider, on peut se demander "est-ce que la grandeur caractérise localement le fluide ?",

ou encore, on peut se demander : "1 kg d'eau + 1 kg d'eau donne 2 kg d'eau ?" "de l'eau à 10°C + de l'eau à 10°C donne de l'eau à 20°C ?", etc.

### Propriétés :

- ▶ Les grandeurs intensives sont locales : on peut parler de la température en un point donné ( $T(x)$  ou  $T(M)$ ), idem avec la pression  $p(x)$ , la masse volumique  $\rho(x)$ , etc.,  
MAIS ce n'est pas le cas des grandeurs extensives qui se rapportent à l'ensemble du système : il est absurde de parler du volume en un point, ou de la masse en un point...
- ▶ Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive. **Exemple :**
- ▶ Un produit ou rapport de grandeurs intensives reste intensif. **Exemple :**  $\rho \times T$ ,  $T/p$ , sont intensives.

► **Additivité** : les grandeurs extensives sont aussi *additives* : si  $X_1$  et  $X_2$  sont les grandeurs associées aux systèmes 1 et 2, alors celle associée au système  $\{1+2\}$  est  $X = X_1 + X_2$ .

$m_1$	$m_2$
$n_1$	$n_2$
$V_1$	$V_2$
$T_1$	$T_2$

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{tot}} &= n_1 + n_2 \\ m_{\text{tot}} &= m_1 + m_2 \\ V_{\text{tot}} &= V_1 + V_2 \end{aligned} \right\} \text{grandeurs extensives}$$

~~$T_{\text{tot}} = T_1 + T_2$  absurde~~  
ex : 1L d'eau à 10°C + 1L d'eau à 20°C ne donne pas de l'eau à 30°C !

## b/ Exemples des grandeurs molaires et massiques

### Définition : grandeur massique et molaire

Soit un corps pur de masse  $m$ . On note  $n$  la quantité de matière qui le compose.  
Soit  $X$  une grandeur extensive.

► Grandeur massique associée :  $x = \frac{X}{m}$ .      ► Grandeur molaire associée :  $X_m = \frac{X}{n}$ .

**Exemples** : l'énergie interne massique est  $u = \frac{U}{m}$  et l'énergie interne molaire est  $U_m = \frac{U}{n}$ .

→<sub>4</sub> Les grandeurs molaires et massiques sont-elles extensives, intensives, ni l'un ni l'autre ?

Deux cas importants :

- Le volume molaire, volume occupé par une mole de la substance considérée.
- Le volume massique, volume occupé par un kg de la substance considérée. On a  $v = 1/\rho$ .
- La masse molaire, masse d'une mole de substance.

→<sub>5</sub> Faire l'**EC1**.

→<sub>6</sub> Quel est l'ordre de grandeur du volume massique de l'eau liquide ?

## 4 – Équations d'état

### Équations d'état et fonction d'état

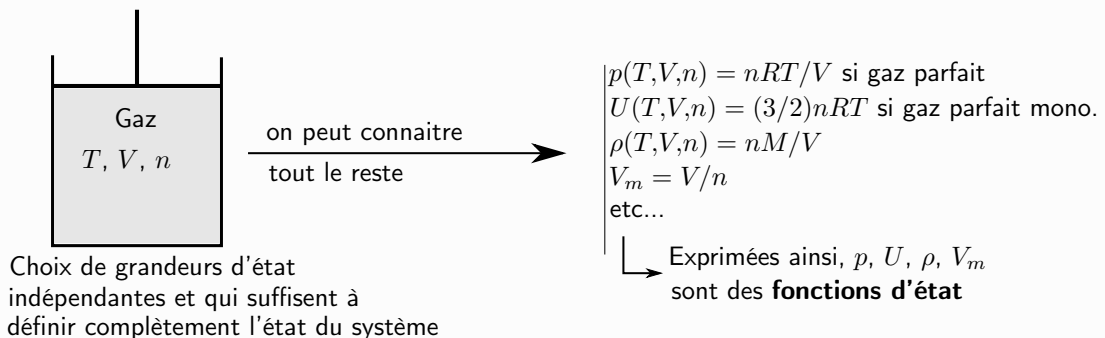
Une relation entre grandeurs d'état est appelée une *équation d'état*.

Celles que nous utilisons sont issues de modèles simplifiés.

Conséquence : toute grandeur intensive s'exprime en fonction de  $T$  et de  $p$  ( $\rho(T,p)$ ,  $u(T,p)$ ,  $c_V(T,p)$ ... cf tables thermo).

→<sub>7</sub> Un exemple bien connu d'équation d'état :

Exemple :



## 5 – Capacités thermiques

Reprenons l'exemple du vélo. Les freins et les disques sont plus chauds à l'arrivée qu'au départ : leur énergie interne a donc augmenté, mais de combien de joules ?

Pour pouvoir relier l'augmentation de température à la variation d'énergie interne, nous définissons la capacité thermique :

### Définition : capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant est définie par :

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

où on observe la variation de  $U(T,V,n)$  en gardant  $V$  et  $n$  fixés.

On définit aussi :

- Capacité thermique massique à volume constant :  $c_V = \frac{C_V}{m}$
- Capacité thermique molaire à volume constant :  $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$

**Remarque** : avec le formalisme des dérivées partielles que vous verrez l'an prochain, on peut écrire  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}$ , où  $V$  et  $n$  en indice signifie qu'ils sont gardés constants.

**Quelques exemples** (valables sous  $T$  et  $p$  ambiants) :

eau (à connaître)	cuivre	gaz diatomique
$c_V = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$c_V = 0,39 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$C_{V,m} \simeq 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

↪<sub>8</sub> Calculer la capacité thermique massique à volume constant du dioxygène ( $M = 32 \text{ g/mol}$ ).

## II – Modèles de la matière

### 1 – Pour les gaz : modèle du gaz parfait

#### a/ Hypothèses du modèle du gaz parfait et conséquences

Hypothèses du modèle :

- ▶ Gaz = ensemble de particules ponctuelles (diamètre des constituants  $\ll$  distance entre les constituants).
- ▶ Pas d'interaction à distance entre les particules : elles ont un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions.

Conséquences :

### Équation d'état et énergie interne du gaz parfait

- ▶ Équation d'état :  $pV = nRT$ .
- ▶ L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température :  $U_m = U_m(T)$ .
- ▶ La variation d'énergie interne s'écrit :  $dU = C_V dT$ , et donc  $\Delta U = C_V \Delta T$ .

**Remarque** : ci-dessus  $\Delta U$  signifie "variation de  $U$  entre l'arrivée et le départ" :

$$\Delta U = U(\text{état final}) - U(\text{état initial}).$$

Idem pour  $\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}$ .

**Remarque** : en général, on a  $U_m = U_m(T, \rho)$  et  $\Delta U = C_V \Delta T + \alpha \Delta V$ . C'est donc bien plus simple pour le gaz parfait.

### 2 – Pour les solides et liquides : modèle de la phase condensée idéale

#### a/ Hypothèses du modèle et conséquences

Hypothèses du modèle : la phase condensée (= le liquide ou le solide) est

- ▶ incompressible : son volume  $V$  ne dépend pas de la pression ;
- ▶ indilatable : son volume  $V$  ne dépend pas de la température.

Conséquences :

### Équation d'état et énergie interne de la phase condensée idéale

- ▶ Équation d'état :  $V = \text{cst}$ .
- ▶ L'énergie interne molaire d'une phase condensée idéale ne dépend que de la température :  $U_m = U_m(T)$ .
- ▶ La variation d'énergie interne est  $dU = C_V dT$ , et donc  $\Delta U = C_V \Delta T$ .

Le volume molaire ou massique est également constant :  $V_m = \frac{V}{n} = \text{cst}$  et  $v = \frac{V}{m} = \text{cst}$ .  $\rho = 1/v$  aussi.

→<sub>9</sub> Exemple : EC2.

Remarque :  $V = \text{cst}$  est une (bonne) approximation. Exemple : une compression de  $\Delta p = 1 \text{ bar}$  sur de l'eau entraîne une variation  $\frac{dV}{V} = 5 \cdot 10^{-3}\%$ .

## III – Être à l'équilibre

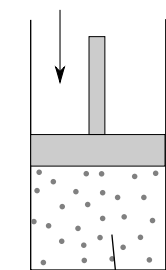
Rappels :

- Une grandeur est **uniforme** (ou homogène) si elle a la même valeur en tout point (elle est constante dans l'espace).
- Une grandeur est **stationnaire** si elle ne varie pas dans le temps (elle est constante dans le temps).

### 1 – Quand les grandeurs d'état sont-elles définies ?

Pour pouvoir parler de LA pression ou de LA température d'un système, il faut que cette pression ou température soit la même dans tout le système (sinon elle n'est pas unique) : elle doit être **uniforme**.

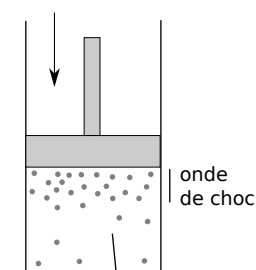
Compression lente



$p$  uniforme

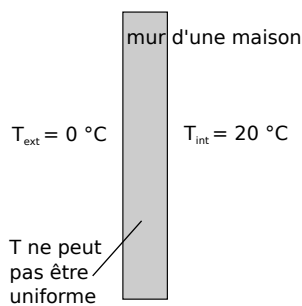
on peut parler de la pression du gaz

Compression rapide



$p$  non uniforme

on ne peut pas parler de LA pression du gaz



on ne peut pas parler de LA température du mur

$T_{\text{ext}} = 10 \text{ °C}$



un solide initialement chaud

si le solide conduit assez bien la chaleur, alors sa température est approximativement uniforme et on peut parler de LA température du solide

Ceci est en général approximativement réalisé lors de transformations assez lentes, qu'on peut qualifier de **quasi-statiques** (mais être lent ne suffit pas toujours, cf exemple du mur ci-dessus).

## 2 – Équilibre thermodynamique

### Définition : équilibre thermodynamique

On dit qu'il y a équilibre thermodynamique (sous entendu au sein du système et avec le milieu extérieur) lorsque les grandeurs d'état sont uniformes et stationnaires et qu'il n'y a plus aucun transfert avec le milieu extérieur.

On peut écrire :

**Équilibre thermodynamique** = éq. mécanique + éq. thermique + éq. physico-chimique.

- ▶ **Équilibre mécanique** : pression uniforme et stationnaire au sein du système et toute partie mobile est immobile :  $\sum \vec{F} = \vec{0}$ .
- ▶ **Équilibre thermique** : température uniforme et stationnaire au sein du système +  $T = T_{\text{ext}}$ .  
(il n'y a aucun flux thermique)
- ▶ **Équilibre physico-chimique** : quantités de matière uniforme et stationnaire au sein du système (concerne uniquement les réactions chimiques (il faut  $Q_r = K^\circ$ ), les changements d'état...).

### Remarque :

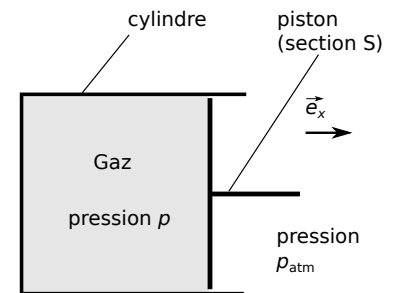
- ▶ L'état d'équilibre est atteint si l'on attend suffisamment longtemps, mais il ne l'est jamais parfaitement. L'équilibre mécanique est le premier à être atteint, car la pression s'uniformise rapidement. L'équilibre thermique est toujours plus long.

### Exemple

On considère le gaz dans le cylindre ci-contre. Il y a présence de frottements solides entre le piston et le cylindre, de résultante  $\vec{f}$ .

~10 On suppose que le système est à l'équilibre mécanique. Faire un bilan des forces sur la partie mobile (le piston).

~11 Si on néglige les frottements, quelle est la relation entre la pression du gaz et la pression extérieure ?



⇒ Comme on néglige toujours les frottements solides, l'équilibre mécanique implique très souvent  $p = p_{\text{extérieure}}$ , où  $p_{\text{extérieure}}$  rend compte de toute la pression qui s'exerce côté extérieur (atmosphère, action d'un ressort, masse posée sur le piston, opérateur qui appuie...).

~12 Autre exemple : **EC3**.