

### Échelle microscopique

#### Définition : Échelle microscopique

L'échelle *microscopique* est celle permettant de décrire individuellement le mouvement des constituants élémentaires d'un système.

### Échelle macroscopique

#### Définition : Échelle macroscopique

L'échelle *macroscopique* est celle accessible à l'expérience.

### Échelle mésoscopique

#### Définition : Échelle mésoscopique

L'échelle *mésoscopique* est une échelle intermédiaire entre les échelles microscopique et macroscopiques :

- suffisamment grande pour que la matière y apparaisse continue,
- petite devant la précision des instruments de mesure.

#### Définition : Système

Un système thermodynamique, noté  $\mathcal{S}$ , est un objet matériel défini par séparation (matérielle ou non) d'avec le reste de l'univers nommé *milieu extérieur*.

#### Caractéristiques

**fermés** qui ne peuvent ni fournir ni recevoir de matière avec l'extérieur. Leur nombre de constituants et leur masse sont en particulier constants

**ouverts** qui peuvent fournir ou recevoir de la matière avec l'extérieur

**isolés** qui ne peuvent rien fournir ni recevoir de l'extérieur. Leur masse sauf en cas de réaction nucléaire, énergie, volume sont en particulier constants.

#### Définition

#### Définition : État macroscopique

Un *paramètre d'état* est une grandeur macroscopique, *ie* mesurable expérimentalement, d'un système et susceptible de varier.

L'*état macroscopique* d'un système est complètement décrit par l'ensemble de ses paramètres d'état.

#### Paramètres

#### Définition : Quantité de matière et volume

La quantité de matière est le nombre de moles, noté  $n$  du système. Avec  $N$  le nombre de constituants microscopiques, on a  $n = N/\mathcal{N}_A$ , avec le nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A = 6,022\,170\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  par définition.

Le volume, noté  $V$  et exprimé en  $\text{m}^3$  mesure l'extension dans l'espace du système

**Définition : Pression**

On observe qu'un fluide (liquide/gaz) exerce une force sur tout objet à son contact. Sur une surface élémentaire de l'objet, au voisinage d'un point  $M$  la force élémentaire, notée  $\delta\vec{F}_p(M)$  est :

- orthogonale à la surface de l'objet
- d'intensité indépendante de la direction de la surface
- d'intensité proportionnelle à l'aire, notée  $\delta S$  de la surface

On définit la pression  $P(M)$  au point  $M$  par :

$$\|\delta\vec{F}_p\|(M) = P(M)\delta S$$

**Transfert thermique****Définition : Transfert thermique, parois diathermes et transformations adiabati**

Un *transfert thermique*, noté  $Q$ , est un transfert d'énergie, dû aux interactions microscopiques, non observable à l'échelle macroscopique.

Une paroi permettant le transfert thermique est dite *diatherme* ou *diathermane*.

Une paroi les empêchant est dite *athermane*. La transformation est alors dite *adiabatique*.

**Définition****Définition : Température**

La température est une grandeur *repérée* par un thermomètre : à une température donnée du thermomètre est associée une valeur d'une grandeur physique du thermomètre.

L'ensemble d'un système  $\mathcal{S}$  et d'un thermomètre

- en *contact thermique* par une paroi diatherme,
- *isolés* du milieu extérieur,

est dit à l'*équilibre thermique* si la température du thermomètre est stationnaire. À l'équilibre thermique, il n'y a plus de transfert thermique entre  $\mathcal{S}$  et le thermomètre.

On dira de même que deux corps quelconques sont en *équilibre thermique* si, quand ils sont en contact thermique l'ensemble étant isolé, il n'y a plus de transfert thermique entre eux.

**Principe 0 de la thermodynamique****Principe 0 de la thermodynamique**

Deux corps ( $A$  et  $B$ ) mis en contact thermique tendent vers un *équilibre thermique*. Deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps  $C$  sont en équilibre thermique *entre eux*.

**Échelles de températures****Définition : Échelle centigrade**

Ses points fixes sont :

- $\theta = 0^\circ\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau glace avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique normale  $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$ ,
- $\theta = 100^\circ\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau liquide avec l'eau vapeur sous la même pression  $P_{\text{atm}}$ .

**Température thermodynamique****Définition : Valeur**

La valeur du K est définie en fixant la valeur numérique de la constante de Boltzmann à exactement  $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Définition****Définition : Système thermoélastique**

Un système est dit *thermoélastique* si la connaissance de son volume  $V$ , sa pression  $P$ , sa température  $T$  et sa quantité de matière  $n$  suffit pour décrire son état macroscopique.

**Conditions normales et standard**

**Définition : Conditions normales et standard**

Les conditions *normales* de température et de pression sont :

$$\begin{cases} T = 273,15 \text{ K} (0^\circ\text{C}) \\ P = 1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar.} \end{cases}$$

Les conditions *standard* de température et de pression sont

$$\begin{cases} T = 298,15 \text{ K} (25^\circ\text{C}) \\ P = 1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{cases}$$

**Définition****Définition : Système uniforme**

Un système  $\mathcal{S}$  est dit *uniforme* si sa description à l'échelle macroscopique est identique en tout point  $M$ .

**Définition : Grandeur intensive/extensive**

Soit  $\mathcal{S}$  un système *uniforme*.

- Une grandeur est dite *extensive* si sa valeur  $X_{\mathcal{S}}$  est proportionnelle à la taille de  $\mathcal{S}$ .
- Une grandeur est dite *intensive* si sa valeur est indépendante de la taille de  $\mathcal{S}$ .

**Produit et quotient****Produit et quotient**

Le quotient de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

**Additivité****Définition : Additivité**

Une grandeur possède la propriété *d'additivité* si sa valeur  $X_{\mathcal{S}}$  dans le système  $\mathcal{S}$  formé de la réunion de deux systèmes *distincts*  $\mathcal{S}_1$  et  $\mathcal{S}_2$  est la somme  $X_{\mathcal{S}} = X_{\mathcal{S}_1} + X_{\mathcal{S}_2}$  de ses valeurs dans  $\mathcal{S}_1$  et  $\mathcal{S}_2$ .

Une grandeur additive est extensive.

**Définition****Définition : Phase**

Une *phase* est une partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées d'espace.

Dans une phase *uniforme*, chaque grandeur intensive est *uniforme*, ie sa valeur est indépendante des coordonnées d'espace.

Un système *homogène* est constitué d'une seule phase. Un système *hétérogène* comporte plusieurs phases. On nomme *interface* la surface séparant deux phases.

**Fluides****Définition : Fluide**

Un *fluide* est une phase ne possédant pas de *forme* propre. On distingue :

- les liquides** qui possèdent un *volume* propre,
- les gaz** qui occupent tout le volume accessible.

**Phases condensées****Définition : Phase condensée**

Une *phase condensée* possède un *volume* propre. On distingue :

- les solides** qui possèdent une forme propre
- les liquides** qui n'en possèdent pas

## Définition

**Définition : Système stationnaire et équilibre thermodynamique**

Un système est dit *stationnaire* si ses paramètres d'état sont indépendants du temps.

Un système est à l'*équilibre thermodynamique* (ou macroscopique) s'il est stationnaire *et* s'il ne reçoit ni matière ni énergie de l'extérieur même s'il n'est pas isolé.

S'il est de plus isolé, ses paramètres d'état *intensifs* sont, à l'équilibre thermodynamique, *uniformes* dans chaque phase.

L'équilibre thermodynamique implique entre autres les équilibres :

**mécanique** immobilité relative des différentes parties macroscopiques,

**électrique** pas de courant macroscopique,

**chimique** la composition est stationnaire,

**thermique** la température est uniforme et stationnaire.

## Équation d'état

**Définition : Équation d'état**

Un *ensemble de variables d'état* est un ensemble de paramètres d'état  $X_1 \dots X_n$  suffisant pour la description de l'état macroscopique d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Les autres paramètres  $Y$  d'état du système à l'équilibre thermodynamique s'expriment en fonction des variables d'état selon des *équations d'état* de la forme :  $f(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$ .

**Définition : Transformation**

Une *transformation* d'un système est une évolution entre deux états d'équilibre thermodynamique s'accompagnant de la variation d'un ou plusieurs paramètres d'état. Elle est dite :

**isotherme** si la *température* est définie et stationnaire au cours de la transformation,

**isobare** si la *pression* est définie et stationnaire au cours de la transformation,

**isochore** si le *volume* est stationnaire au cours de la transformation.

On considérera également des transformations :

**monotherme** si le système est en contact avec une *source idéale de température* (aussi nommée thermostat) de température stationnaire. La *température* du système sera donc identique aux équilibres initial et final.

**monobare** si le système est en contact avec une *source idéale de pression* de pression stationnaire. La *pression* du système sera donc identique aux équilibres initial et final.

**Équation d'état**

L'équation d'état d'une phase condensée idéale est :

$$V = nV_m \quad \text{ou de manière équivalente : } V = m\nu$$

avec  $V_m$  le *volume molaire* et  $\nu$  le *volume massique* caractéristiques du corps considéré et constants.

Elle est donc :

**incompressible** son volume ne varie pas avec la pression

**indilatable** son volume ne varie pas avec la température

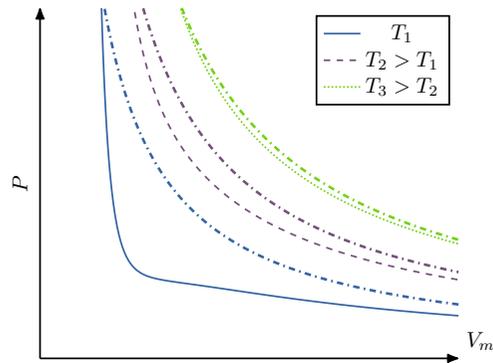
**Modèle du gaz parfait**

**Équation d'état**

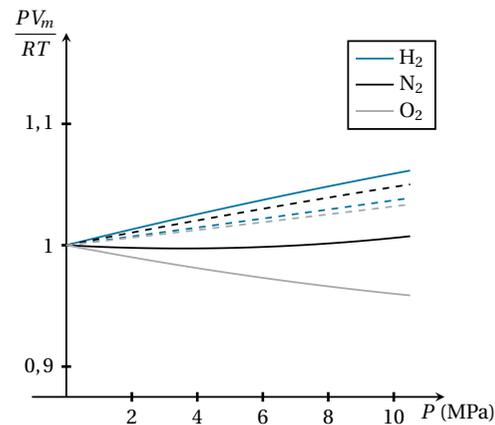
Un gaz suit la loi du gaz parfait s'il est décrit par l'équation d'état :

$$PV = nRT \quad \text{ou de manière équivalente : } PV_m = RT$$

**Isothermes en coordonnées de Clapeyron**

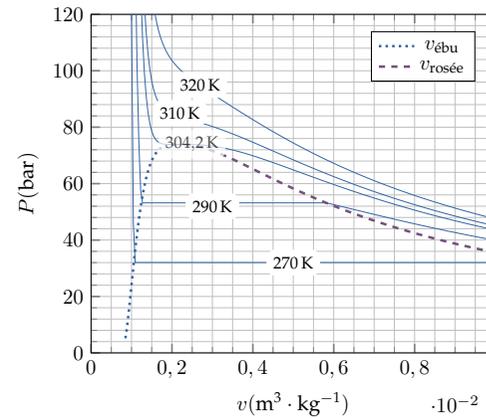


**Température**



Les courbes en trait plein correspondent à  $T = 300\text{K}$ , celles en traits interrompus à  $T = 600\text{K}$ .

**Du gaz à la phase condensée**

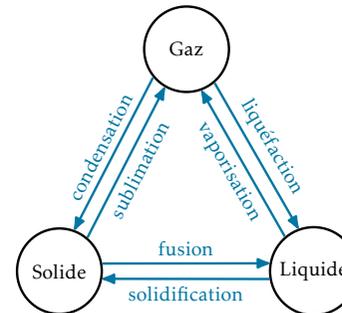


Transition liquide-gaz de  $\text{CO}_2(\text{g})$

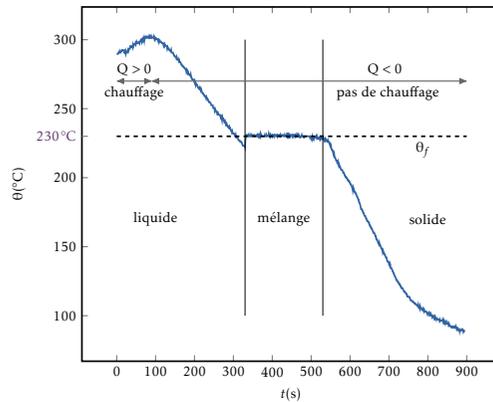
**Modèle**

Le système étudié, noté  $\mathcal{S}$ , sera un système fermé constitué *d'un seul corps pur hétérogène* composé de *plusieurs phases uniformes* dans lesquelles règnent la même pression  $P$  et la même température  $T$  *uniformes*.

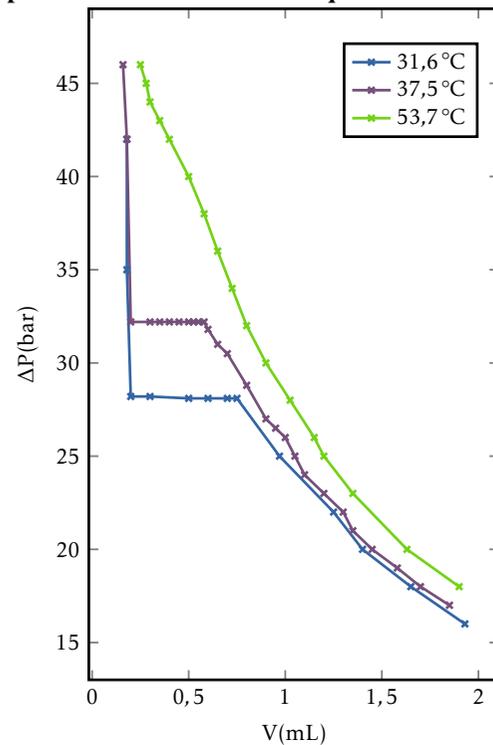
**Vocabulaire**



**Solidification isobare de Sn**



### Vaporisation isotherme d'un liquide



### Généralisation

on admet que pour tout changement d'état :

#### Diagramme $P, T$ du corps pur

Un corps pur coexistant à l'équilibre thermodynamique sous deux phases distinctes est dit **diphase**. Sa température  $T$  et sa pression  $P$  d'équilibre sont alors reliées. On peut définir une **pression d'équilibre**  $P_e(T)$  ou de manière équivalente, une **température d'équilibre**  $T_e(P)$ .

Les changements d'état  $l \leftrightarrow s$ ,  $l \leftrightarrow v$  et  $s \leftrightarrow v$ , nommés **transitions de phase**, s'effectuent à **pression et température constantes**.

### Construction

#### Plan $P, T$

Le diagramme  $(P, T)$  d'un corps pur représente le régionnement du plan  $P, T$  en

- zones **d'existence exclusive** des phases : solide, liquide, vapeur,
- délimitées par les **courbes de coexistence** : courbe de sublimation  $s \leftrightarrow v$ , fusion  $s \leftrightarrow l$  et vaporisation  $l \leftrightarrow v$ .

On nomme :

**Point triple** le point d'intersection des trois courbes de coexistence. La température et la pression y sont fixées, caractéristiques du corps pur.

**Point critique** le point limitant la courbe de vaporisation aux grandes pressions, grandes températures. La température et la pression y sont fixées, caractéristiques du corps pur.

### Points caractéristiques

**Points triples**

Quelques points triples :

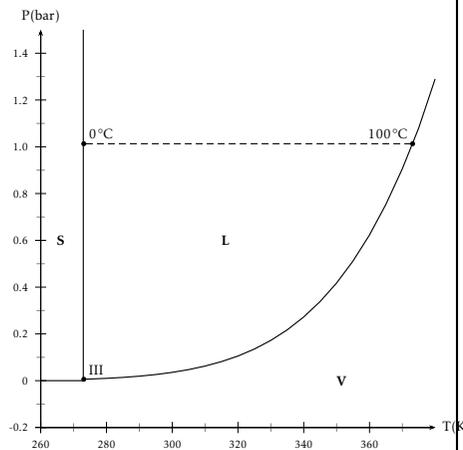
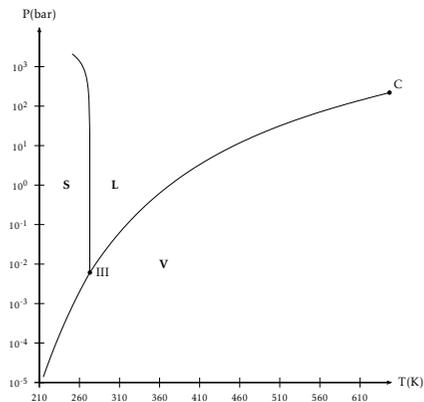
	$T_{III}$ (K)	$P_{III}$
H <sub>2</sub> O	273,16	613 Pa
O <sub>2</sub>	54,4	146 Pa
CO <sub>2</sub>	216,6	5,1 bar

**Points critiques**

Quelques points critiques :

	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)
H <sub>2</sub> O	647,3	220 bar
O <sub>2</sub>	154,3	49,71 bar
CO <sub>2</sub>	304	72,8 bar
SF <sub>6</sub>	318,7	37,6 bar

**Courbes pour H<sub>2</sub>O**



**Pression de vapeur saturante**

**Définition : Vapeurs saturante et sèche**

On nomme *pression de vapeur saturante*  $P_s(T)$  la pression d'un corps pur à l'équilibre thermodynamique coexistant dans les états liquide et gazeux. Elle ne dépend que de la température.

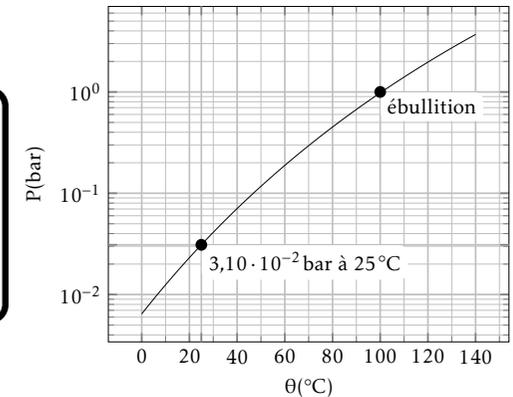
La vapeur en équilibre avec le liquide est dite *saturante*. Elle est dite *sèche* quand le corps pur est tout entier à l'état gazeux.

**Formule de Rankine**

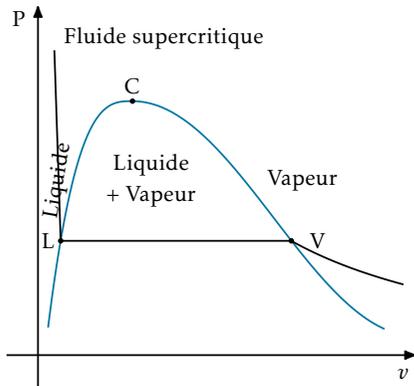
**Formule de Rankine**

Pour  $0^\circ\text{C} \leq \theta \leq 150^\circ\text{C}$ , avec  $T$  en K et  $P_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ , la pression de vapeur saturante de l'eau est donnée par :

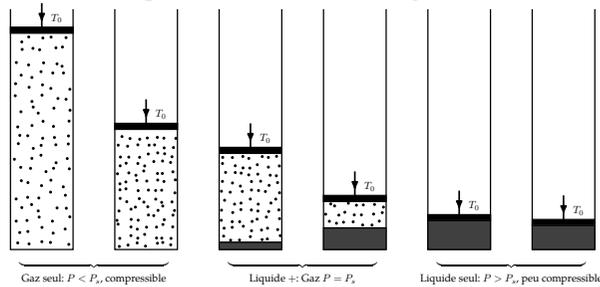
$$\ln \frac{P_s(T)}{P_0} = 13,7 - \frac{5120}{T}$$



**Isothermes d'Andrews**



compression *isotherme* d'un gaz à  $T < T_c$



- première goutte de liquide sur la **courbe de rosée**
- le mélange s'enrichit en liquide quand  $v$  diminue
- la dernière bulle de vapeur disparaît sur la **courbe d'ébullition**
- pour  $T > T_c$ , passage continu d'un fluide très compressible à un très peu compressible sans passer par un système diphasé

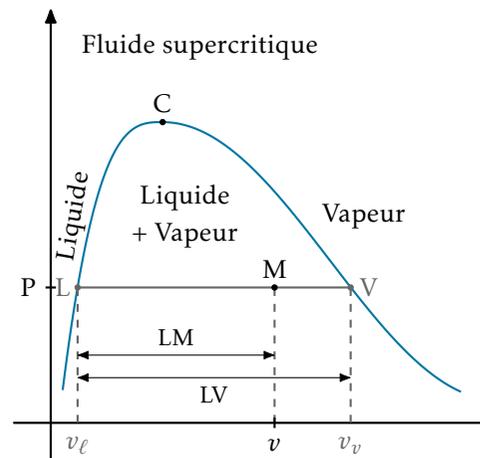
Ébullition et évaporation

**Définition : Ébullition et évaporation**

L'*évaporation* est la production de vapeur **à la surface** du liquide, sans production de bulles. C'est un phénomène beaucoup plus lent, qui se produit quand la pression du liquide est **supérieure** à la pression de vapeur saturante.

L'*ébullition* est la production de vapeur **au sein du liquide**, avec production de bulles. C'est un phénomène rapide, qui se produit quand la pression du liquide est **inférieure** à la pression de vapeur saturante.

Composition d'un système diphasé



**Définition : Titres massiques**

On nomme **titre massique en vapeur**, notée  $x_v$  (*resp.* **liquide**, notée  $x_l$ ) le rapport de la masse de vapeur sur la masse totale  $x_v = \frac{m_v}{m_v+m_l}$  (*resp.*  $x_l = \frac{m_l}{m_v+m_l}$ ).

**Théorème : Théorème des moments**

Le titre massique en vapeur s'exprime en fonction du volume massique global  $v$  du mélange hétérogène et des volumes massiques du liquide pur  $v_l(T)$  et de la vapeur seule  $v_v(T)$  selon :

$$x_v = \frac{v - v_l(T)}{v_v(T) - v_l(T)} = \frac{LM}{LV}$$

**Indispensable**

- définitions des transformations (iso T/P, V mono T/P)
- définition de la température
- caractéristiques des transferts thermiques
- équation d'état du gaz parfait
- courbes de changement d'état : zones ( P,T ) isothermes en coordonnées de Clapeyron
- théorème des moments

**Définition : Retards aux changements d'état**

On nomme :

**surfusion** la présence de liquide pour  $T < T_{\text{fus}}(P)$ , proche de la courbe de fusion.

**vapeur sursaturée** une vapeur présente pour  $T < T_{\text{vap}}(P)$ , proche de la courbe de vaporisation.

**liquide sursaturé** un liquide présent pour  $T > T_{\text{vap}}(P)$ , proche de la courbe de vaporisation.

Ces états sont dits *métastables* : ils disparaissent dès qu'on perturbe le système, mécaniquement ou en y introduisant un *germe* (de solidification, liquéfaction)