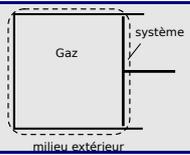


Décrire l'état d'un système thermodynamique

I) Grandeurs caractérisant un système thermodynamique

1 - Définition du système

isolé | fermé/ouvert



2 - Grandeurs d'état

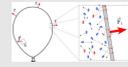
a/ Température T



c/ Énergie interne U

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

b/ Pression p



et bien d'autres

$$V, m, \rho, \dots$$

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

3 - Grandeurs intensives et extensives

a/ Définition : locale (↓) prop. taille système (↓)

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

$$p \quad V \quad v \quad T \quad V_m \quad n \quad U \quad \rho \quad m$$

beaucoup de grandeurs d'état

reliées par

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

$$\rho = m/V \text{ (définition)}$$

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

$$pV = nRT$$

$$U_m = U_m(T)$$

$$dU = C_V dT \text{ et } \Delta U = C_V \Delta T$$

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

$$V = \text{cst}$$

$$U_m = U_m(T)$$

$$dU = C_V dT \text{ et } \Delta U = C_V \Delta T$$

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)

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

_____ (cours : II)

- ▶₇ Quelle est l'équation d'état d'un gaz supposé parfait ?
Comment s'écrit sa variation d'énergie interne ΔU pour une variation de température ΔT ?

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

EC2

_____ (cours : III)

- ▶₉ 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)

►₁₀ Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits. →

EC1

_____ (cours : III)

►₁₁ Dédire 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 ?

Correction :

- 1 - Pour un volume V de gaz on a $pV = nRT$. On divise par la masse m du gaz : $pV/m = nRT/m$, et on reconnaît $V/m = 1/\rho$ et $n/m = 1/M$, d'où

$$p/\rho = RT/M, \text{ d'où } \rho = \frac{Mp}{RT} = 1,2 \text{ kg/m}^3$$

- 2 - $pV = nRT$, donc $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = 25 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 25 \text{ L/mol}$.

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.

Correction :

- 1 - La capacité thermique totale est $C_v = m \times c_v = 500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
On utilise la définition de C_V : $dU = C_V dT$.
Donc $\Delta U = C_V \times \Delta T = 10^5 \text{ J}$.

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).

Correction :

- 1 - Il s'établit un équilibre thermique, donc $T = T_0$, et un équilibre mécanique, donc $p = p_0$.
- 2 - La température s'équilibre à nouveau à $T_f = T_0$.

La pression s'équilibre avec la pression extérieure exercée sur le piston : $p_f = p_0 + \frac{mg}{S} = 1,16 \text{ bar}$.

Volume final $V_f = nRT_0/p_f = p_0 V_0/p_f$ donc $V_f/V_0 = p_0/p_f = 0,86$.

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) $R = N_A \times k_B$.

Introduction

La thermodynamique est la théorie qui s'applique dès qu'il faut prendre en compte les transferts d'énergie sous forme thermique.

On distingue trois échelles de description :

- **L'échelle microscopique** : au niveau des constituants de la matière (atomes, molécules...).
Taille typique = distances entre atomes : 10^{-10} à 10^{-8} m.
- **L'échelle macroscopique** : volumes très grands devant les tailles microscopiques et qui contiennent un très grand nombre de particules.
- **L'échelle mésoscopique** est **intermédiaire** entre les deux autres. Volumes assez grands pour qu'ils contiennent un très grand nombre d'entités élémentaires, tout en étant petits devant la taille du système. Elle sera surtout utilisée l'an prochain.

Dans une mole de gaz (soit un volume d'environ 20 L si $T \sim 20^\circ\text{C}$ et $p \sim 1$ bar) ou dans une mole d'eau (soit environ 20 mL) il y a 1 mole $\times N_A = 6,02 \times 10^{23}$ molécules,

- Pour décrire **l'état microscopique** d'un tel système, les paramètres à connaître sont :
 \rightsquigarrow_1 les positions et vitesses des $6,02 \times 10^{23}$ molécules!
- Alors que pour décrire **l'état macroscopique** du même système, les paramètres à connaître sont par exemple :
 \rightsquigarrow_2 sa pression, son volume, sa température.

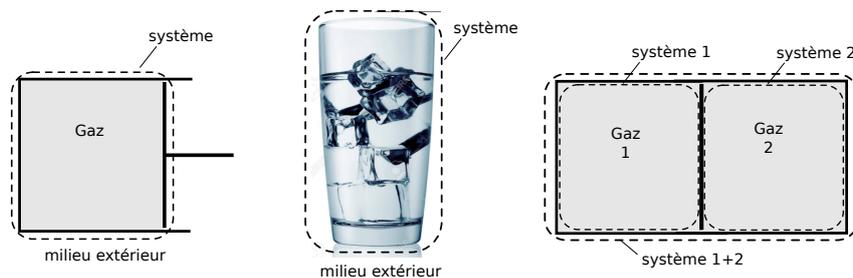
Il est impossible de décrire l'évolution de l'état microscopique. La force de la théorie thermodynamique est de pouvoir faire des prédictions en décrivant **uniquement le niveau macroscopique**.

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'évaporation).
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.

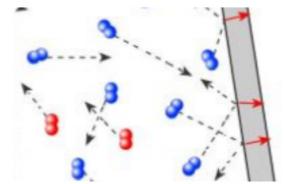
Exemples : pression p , température T , volume V , énergie interne U , masse volumique ρ , quantité de matière n , etc...

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 :

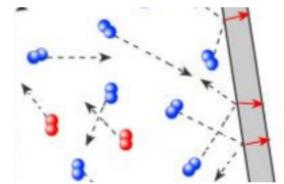
Température

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). $(T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15)$

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 :

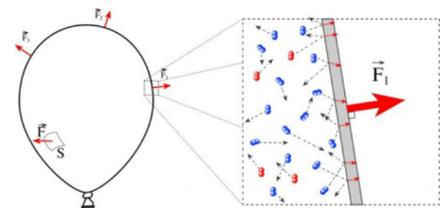
- Direction : perpendiculaire à la paroi ; sens : vers l'extérieur du fluide.
- Norme : $\|\vec{F}\| = p \times S$ où S est la surface sur laquelle la pression s'applique.

Lien micro-macro :

Dans un gaz, il y a deux façons d'augmenter la force pressante (et donc la pression) :

- Augmenter le nombre de particules par unité de volume (n/V), les chocs étant alors plus nombreux.
- Augmenter la vitesse des particules, c'est-à-dire augmenter la température T du gaz. Les chocs sont alors plus nombreux et plus violents.

Ces deux points sont contenus dans la loi des gaz parfaits, qui donne $p = \frac{n}{V} \times RT$.



c/ Énergie interne

→₃ Rappeler la définition de l'énergie mécanique d'un système. Cette énergie est-elle toujours conservée ?

$E_m = E_c + E_p$, pas 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 $m = 100$ kg part d'une altitude $h = 200$ m et se laisse descendre jusqu'en bas, puis il freine et s'arrête.

– Énergie au départ : $E_c + E_p = mgh = 2 \cdot 10^5$ J

– Énergie à l'arrivée : $E_c + E_p = 0 \Rightarrow$ problème !

\Rightarrow il faut ajouter l'échauffement des freins, les frottements de l'air, etc...

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).

\rightarrow 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.

→₄ Comment l'énergie interne d'un corps varie-t-elle si on augmente sa température, pourquoi ?

Elle augmente, car $E_{c,micro}$ augmente.

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 : p, T, ρ
- 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 : V, n, m, U

m	p	m	p
n	ρ	n	ρ
V		V	
T		T	
↓ copie			
$2m$	$2n$	$2V$	grandeurs extensives
T	p	ρ	grandeurs intensives

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

→₅ Compléter les exemples ci-dessus avec les grandeurs suivantes : pression p , température T , volume V , quantité de matière n , masse volumique ρ , 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 :** $\rho = m/V$
- ▶ 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

$n_{tot} = n_1 + n_2$
 $m_{tot} = m_1 + m_2$
 $V_{tot} = V_1 + V_2$

grands extensives

~~$T_{tot} = T_1 + T_2$ 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 $U_m = \frac{U}{n}$.

↪₆ Les grandeurs molaires et massiques sont-elles extensives, intensives, ni l'un ni l'autre ?

Intensives (car rapport de deux extensives).

Deux cas importants :

- Le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$, volume occupé par une mole de la substance considérée.
- Le volume massique $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$, volume occupé par un kg de la substance considérée. On a $v = 1/\rho$.

↪₇ Faire l'EC1.

↪₈ Quel est l'ordre de grandeur du volume massique de l'eau liquide ?

$v = 1/\rho = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

4 – Équations d'état

Il y a beaucoup de grandeurs d'état, et cela peut paraître gênant : faut-il, pour caractériser par exemple un gaz enfermé dans une bouteille, connaître ou mesurer indépendamment p , V , m , ρ , n , T , M , U , U_m , V_m , ... ?

→ Non car les grandeurs d'état ne sont pas toutes indépendantes.

Équations d'état et fonction d'état

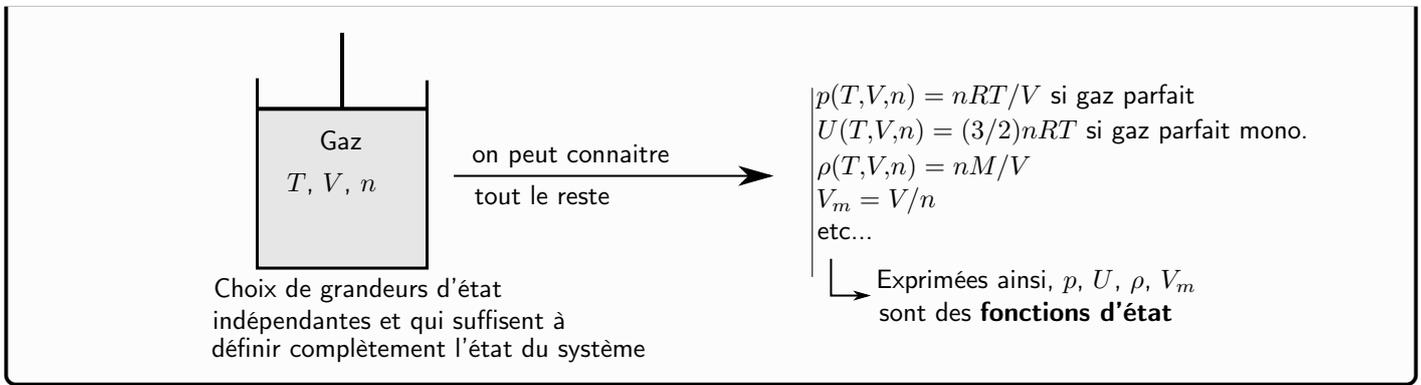
Une relation entre grandeurs d'état est appelée une *équation d'état*.

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).

↪₉ Un exemple bien connu d'équation d'état : $pV = nRT$

Exemple :



Pour un corps pur sous une phase (comme de l'eau liquide, du fer solide, un gaz...) :

- Il suffit de connaître *deux* grandeurs d'état intensives pour obtenir toutes les autres grandeurs d'état intensives.

Exemples : si on se donne T et p , on peut connaître (via une équation d'état ou en consultant une table de données) $\rho(T, p)$, $u(T, p)$, $U_m(T, p)$, etc...

C'est ce qui permet de tenir des tables de données thermodynamiques pour un fluide (elles donnent les valeurs de u, ρ, \dots en fonction T et p , cf exemple sur le site de la classe), ou des diagrammes (qui ne comportent que *deux* axes).

→₁₀ Supposons que pour un gaz parfait on connaisse T et p . Donner alors l'expression de $\rho(T, p)$.

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \text{ cf EC1.}$$

- Pour connaître la valeur d'une grandeur extensive : on passe par la grandeur intensive, exemples : $U = n \times U_m(T, p)$, ou $U = m \times u(T, p)$. Conséquence :

Définition de l'état d'un système

L'état d'un système est la donnée d'un jeu de grandeurs d'état qui le caractérisent complètement.

Par exemple un gaz dans l'état 1 signifie qu'on se donne (T_1, p_1, n_1) pour ce gaz (ou un autre triplet).

Les grandeurs d'états caractérisent l'état du système à un instant donné, et ceci indépendamment de son histoire passée ou future. Ceci implique que les variations des grandeurs d'état s'écrivent par exemple $\Delta U = U_{\text{état 2}} - U_{\text{état 1}}$ et ne dépendent que des deux états, et pas de l'évolution suivie entre les deux états.

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 : $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$

lien : $c_V = \frac{C_{V,m}}{M}$

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

→₁₁ Calculer la capacité thermique massique à volume constant du dioxygène ($M = 32 \text{ g/mol}$).

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{C_V n}{mn} = \frac{C_{V,m}}{M} = 0,65 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

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 ΔU 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.

b/ Limites du modèle gaz parfait : comparaison avec un gaz réel

Cf partie IV.

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 $v = \frac{v}{n} = \text{cst}$. $\rho = 1/v$ aussi.

→₁₂ 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 $\frac{dV}{V} = 5 \cdot 10^{-3}\%$.

b/ Limites du modèle : comparaison avec une phase condensée réelle (pas à connaître)

Choisissons comme grandeurs d'état suffisantes (T,p) pour exprimer le volume molaire V_m . On a alors en général $V = n \times V_m(T,p)$. Le modèle de la phase condensée idéale dit qu'il n'y a pas de dépendance en T (indilatable) et en p (incompressible).

Qu'en est-il pour un fluide réel? Ce n'est rigoureusement jamais le cas. C'est par exemple la dilatation des liquides qui permet de fabriquer des thermomètres!

- ▶ À 25 °C, une augmentation de pression de $dp = 1$ bar sur de l'eau liquide entraîne une variation relative de volume $\frac{dV}{V} = 5 \cdot 10^{-3}\%$.
- ▶ À pression fixée (1 bar), lorsque la température varie de 20 °C à 30 °C, le volume d'eau liquide suit une variation relative $\frac{dV}{V} = 0,18\%$.

⇒ Ces valeurs sont très faibles.

III – Être à l'équilibre

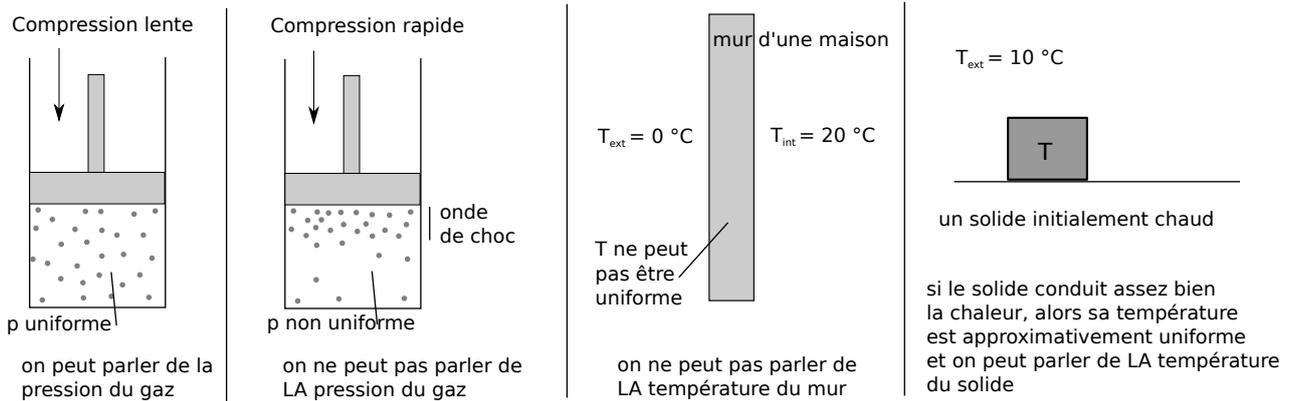
Rappels :

- 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**.

Lorsque c'est le cas, on dit parfois que le système est à **l'équilibre interne**.



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 : (non présent dans le poly élève) Une définition plus rigoureuse est qu'il y a équilibre s'il n'y a aucun flux macroscopique dans le système (ni de matière ni de chaleur). En particulier, si on isole le système, son évolution ne doit pas changer. Ainsi un fil électrique parcouru par un courant n'est jamais à l'équilibre, car si on l'isole le courant cesse et la température va chuter. De même pour un mur d'un côté à T_1 et de l'autre à T_2 . En revanche, l'atmosphère est bien à l'équilibre malgré une densité qui décroît à mesure que l'altitude augmente, car cette stratification est due à la gravité et il n'y a aucun flux macroscopique.

Remarque :

- ▶ L'état d'équilibre est atteint si l'on attend suffisamment longtemps, mais il ne l'est jamais parfaitement.

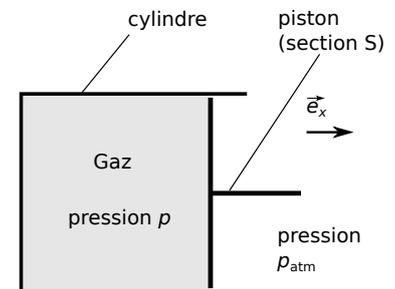
L'équilibre mécanique est le premier à être atteint, car la pression s'uniformise rapidement. L'équilibre thermique est toujours plus long.

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} .

↪₁₃ On suppose que le système est à l'équilibre mécanique. Faire un bilan des forces sur la partie mobile (le piston).

↪₁₄ Si on néglige les frottements, quelle est la relation entre la pression du gaz et la pression extérieure ?



Par définition de l'équilibre mécanique, les parties mobiles ne bougent plus. On peut donc dire que la somme des forces s'exerçant sur le piston mobile est nulle :

$$pS\vec{e}_x - p_{\text{atm}}S\vec{e}_x + \vec{f} = \vec{0}$$

Si les frottements sont négligeables, on a :

$$pS\vec{e}_x - p_{\text{atm}}S\vec{e}_x = \vec{0}, \quad \text{d'où} \quad p = p_{\text{atm}}.$$

⇒ 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...).

↪₁₅ Autre exemple : **EC3**.