

**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  $n = N/N_A$

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 :

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

**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  $S$  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  $S$  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.

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

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****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 :

- $\theta = 0\text{ }^\circ\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau glace avec l'eau liquide sous la pression atmosphérique normale  $P_{\text{atm}} = 1\text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ ,
- $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$  : Température d'équilibre de l'eau liquide avec l'eau vapeur sous la même pression  $P_{\text{atm}}$ .

**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 :

$$\begin{cases} T = 273,15 \text{ K} (0 \text{ }^\circ\text{C}) \\ P = 1 \text{ atm} = 1,013\,25 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013\,25 \text{ bar.} \end{cases}$$

Les conditions *standard* de température et de pression sont

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

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

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

**Définition : Grandeur intensive/extensive**

Soit  $S$  un système *uniforme*.

- Une grandeur est dite *extensive* si sa valeur  $X_S$  est proportionnelle à la taille de  $S$ .
- Une grandeur est dite *intensive* si sa valeur est indépendante de la taille de  $S$ .

**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  $X_S$  dans le système  $S$  formé de la réunion de deux systèmes *distincts*  $S_1$  et  $S_2$  est la somme  $X_S = X_{S_1} + X_{S_2}$  de ses valeurs dans  $S_1$  et  $S_2$ .

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 :

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

avec  $V_m$  le *volume molaire* et  $v$  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

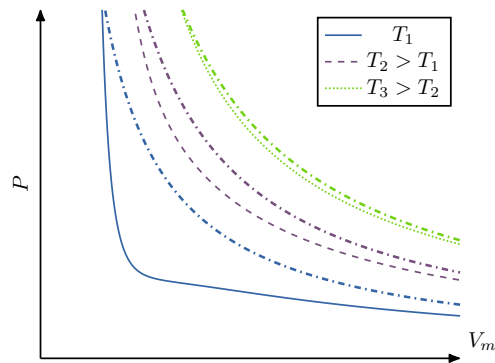
## Modèle du gaz parfait

**Équation d'état**

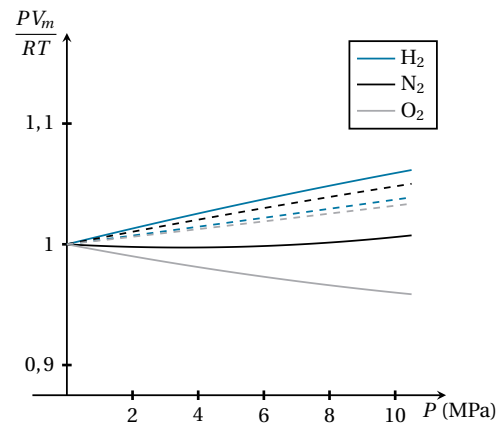
Un gaz suit la loi du gaz parfait s'il est décrit par l'équation d'état :

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

**Isothermes en coordonnées de Clapeyron**

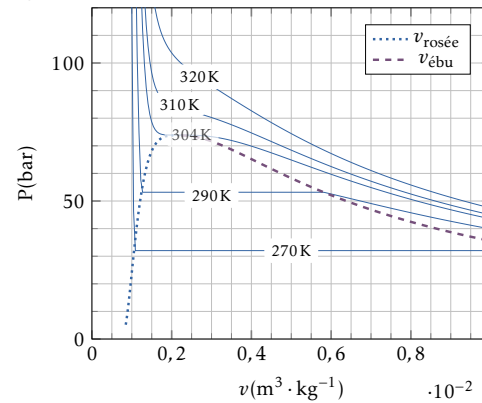


**Température**



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

**Du gaz à la phase condensée**

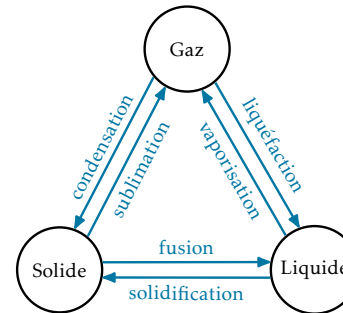


Transition liquide-gaz de  $CO_2$  (g)

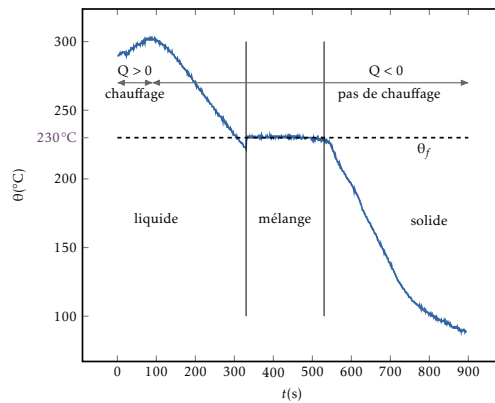
**Modèle**

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*.

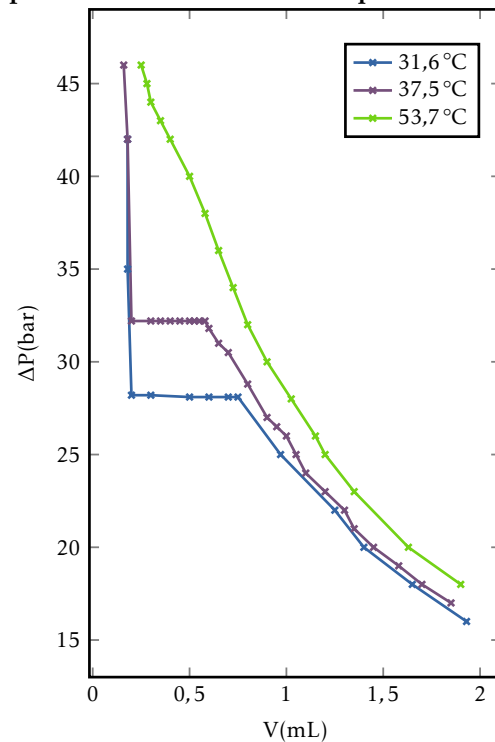
**Vocabulaire**



**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 répartition 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 :

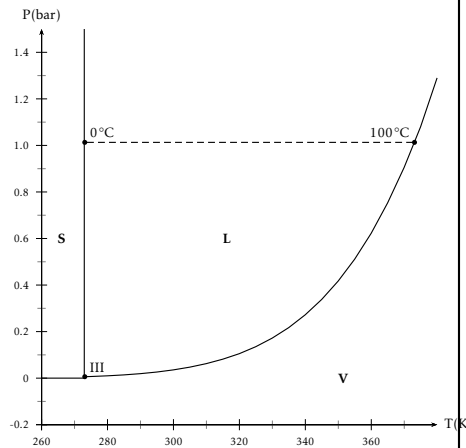
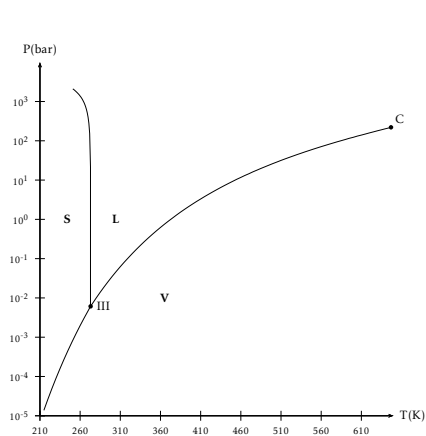
	$T_{III}(K)$	$P_{III}$
H2O	273,16	613 Pa
O2	54,4	146 Pa
CO2	216,6	5,1 bar

**Points critiques**

Quelques points critiques :

	$T_c(K)$	$P_c(bar)$
H2O	647,3	220 bar
O2	154,3	49,71 bar
CO2	304	72,8 bar
SF6	318,7	37,6 bar

**Courbes pour H2O**



**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.

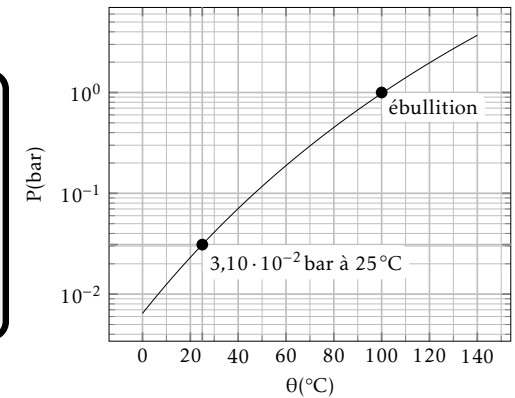
La vapeur en équilibre avec le liquide est dite *saturante*. Elle est dite *sèche* quand le corps pur est tout entier à l'état gazeux.

**Formule de Rankine**

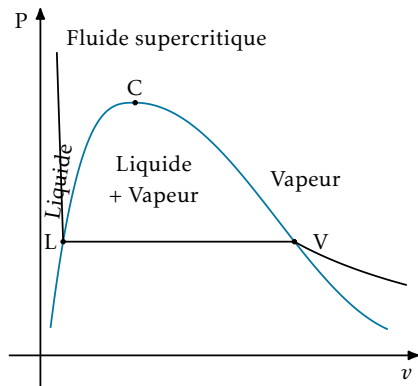
**Formule de Rankine**

Pour  $0^\circ C \leq \theta \leq 150^\circ C$ , 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 :

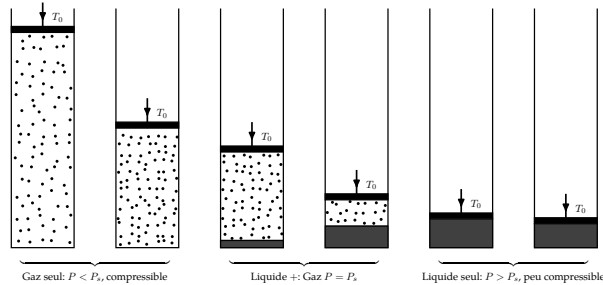
$$\ln \frac{P_s(T)}{P_0} = 13,7 - \frac{5120}{T}$$



**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

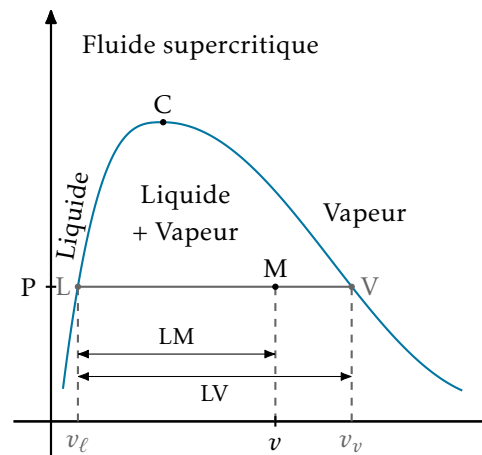
Ébullition et évaporation

**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)