

# Chapitre 1 : Systeme Thermodynamique à l'équilibre

## 1. Définition :

• corps purs ( $\neq$  mélange) : La matière existe sous forme de mélange, et peut être fractionnée pour aboutir aux corps purs.

corps pur monoatomique : Hg, He...

corps pur polyatomique : O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>...

corps pur composée : NaCl, H<sub>2</sub>O...

## • Divers état de la matière

Phase Solide	Phase Liquide	Phase gazeuse
<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Etat compact</li> <li>→ particule parfaitement ordonnée</li> <li>→ distance interparticulaire très faible ↳ force d'interaction élevée</li> <li>→ Volume propre - forme propre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Etat moins compact</li> <li>→ désordonnée</li> <li>→ lacune entre les particules ↳ force d'interaction moins élevées</li> <li>→ volume propre - pas de forme propre (prend la forme du récipient)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Etat bien dispersé</li> <li>→ désordonnée</li> <li>→ particule très éloignée ↳ force d'interaction faible (voir nul) surtout à basse pression</li> <li>→ pas de volume et de forme propre</li> </ul>

Etat condensé  
structure compacte  
force d'interaction élevée  
volume propre  
état incompressible

Etat fluide  
→ pas de forme propre  
→ molécule désordonnée

Une fois un corps pur recuit de la chaleur, l'EC  $\uparrow$  et donc la vitesse. cette agitation engendre la rupture de liaison intramoléculaire et  $\uparrow$  le désordre.

## • Echelles d'études

→ Echelle macroscopique : Domaine observable à l'œil nu, la matière est vue continue.  
C'est le domaine de la thermodynamique classique

→ Echelle microscopique : correspond au particule élémentaire qui constitue le système.  
L'étude des particules se fait grâce aux 3 coordonnées de position (x, y, z) et de vitesse (v<sub>x</sub>, v<sub>y</sub>, v<sub>z</sub>).  
C'est la thermodynamique classique

→ Echelle mésoscopique : C'est une échelle intermédiaire. On considère un volume dZ autour d'une particule M.

## • Grandeur moléculaire

1) Quantité moléculaire ou molaire :  $n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$        $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

2) Densité moléculaire ( $n^*$ ) : nb de molécule par unité de volume

$$n^* = \frac{dN}{dZ} \rightarrow \text{nb de molécule dans } dZ$$

Dans le cas d'une répartition uniforme :  $n^* = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{V} = \frac{N_A}{\frac{V}{n}} = \frac{N_A}{V_m} \rightarrow \text{volume molaire}$

## II - Etude Thermodynamique d'un système

Un système est un corps ou un ensemble de corps séparé du milieu extérieur par une surface (Σ) réelle ou fictive.



A travers la surface, il peut se passer des transferts d'énergie ou de matière au cours de la transformation thermodynamique

On distingue 3 types de systèmes :

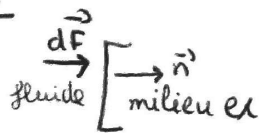
- système isolé (pas de transfert d'énergie et de matière)
- système fermé (transfert d'énergie sans transfert de matière)
- système ouvert (transfert d'énergie et de matière)

### paramètre d'état d'un système

→ grandeur extensive : grandeur additive et proportionnelle à la quantité de matière  
ex : masse, volume, nb de mole

→ grandeur intensive : grandeur définie en chaque pt du système, non additive et indépendante de la quantité de matière (ex :  $T^0$ ,  $p$ , concentration, masse volumique)

### Pression



$$d\vec{S} = dS \cdot \vec{n}$$

↓  
surface

$$p = \frac{dF}{dS}$$

### Température

- Equilibre thermique d'un système  $\Leftrightarrow$  tout les pts du système ont la même  $T^0$

- 2 corps en contact prolonge atteinte un équilibre thermique après un certains temps

Equilibre thermodynamique et principe d'uniformisation : Tout système isolé tend à un état d'équilibre où ses grandeurs intensive  $n^v$ ,  $p$  et  $T^0$  ont les mêmes en tout point. Pas de transfert d'énergie ou de matière

Equilibre thermodynamique = équilibre mécanique + équilibre chimique

$$\sum \vec{F} = \vec{0}$$

$T^0 = cte$  en tout point

Equation d'état d'un gaz parfait : c'est un gaz qui existe sous très faible pression ( $\Rightarrow$  interaction moléculaire négligeable)

Equation du gaz parfait :  $PV = nRT$  où  $R = cte$

$$\rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow v = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mP} = \frac{RT}{MP} \Rightarrow \gamma = \frac{1}{v} = \frac{MP}{RT}$$

$$\rightarrow PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \Rightarrow M_m = 22,4 \times 10^{-3} \text{ dans les CNTP}$$

## Energie Interne :

$$E_{\text{interne}} = U = E_{c(\text{micro})} + E_{p(\text{micro})}$$

L'énergie est une grandeur extensive :  $U_{(E_1)} + U_{(E_2)} = U_{(E_1+E_2)}$

- Dans le cas des gaz parfait, les interactions intramoléculaires sont négligeables alors  $E_{p(\text{micro})}$  est négligeable  $\Rightarrow U_{(\text{gp})} = E_c$

## Capacité thermique à volume constant

C'est la variation de l'énergie interne ( $dU$ ) en fonction de la variation de la température ( $dT$ )

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{J/K}$$

capacité thermique massique =  $\frac{C_v}{m}$

capacité thermique molaire =  $\frac{C_v}{n}$

## Transformation isochore (volume constant)

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T$$

$$= C_v (T_2 - T_1) \Rightarrow \text{à l'équilibre thermique } T_2 = T_1 \Rightarrow \Delta U = 0$$

pour un gp :  $U_{\text{gp}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$   
cte de Boltzmann