

Chapitre 24 - Le système thermodynamique

M. Hebding

mathieu-hebding.fr

Avril 2025

La thermodynamique étudie les systèmes macroscopiques constitués d'un nombre de particules N très grand (de l'ordre de 10^{20}). Les fluctuations sont de l'ordre de $1/\sqrt{N} \approx 10^{-10}$.

Nous ne pouvons mesurer que les **effets moyens** et les fluctuations microscopiques sont négligeables.

1 mL d'air sous P_{atm} et T_{amb} :

$$N = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ molécules/cm}^3$$

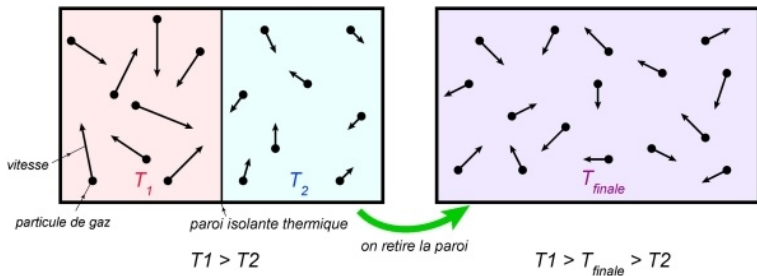
Libre parcours moyen ℓ :

$\ell = 680 \text{ nm}$

Degré du vide	$P(\text{hPa})$	Densité/ cm^3	ℓ
Pression atm.	1013	$2,7 \cdot 10^{19}$	680 nm
Vide relatif	300 – 1	$10^{19} - 10^{16}$	0,32 – 95 μm
Vide poussé	$10^{-3} - 10^{-7}$	$10^{13} - 10^9$	9,5 cm - 0,95 km

I - Théorie cinétique des gaz
II- Le système thermodynamique
III- États de la matière
IV- Énergie interne

1. Description microscopique et macroscopique
2. Agitation thermique
3. Température cinétique
4. Vitesse quadratique moyenne



$$\langle E_c \rangle = N \frac{3}{2} k_B T$$

Avec $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ SI. Pour $N = 10^{20}$ et $T = 20^\circ\text{C}$ on trouve :

$$\langle E_c \rangle \approx 0,6 \text{ J}$$

La vitesse quadratique moyenne au carré (v^*^2) est la moyenne des carrés de la vitesse (et non le carré de la moyenne).

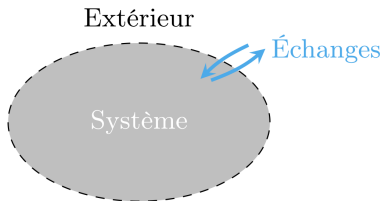
$$\langle E_c \rangle = N \frac{1}{2} m v^*^2$$

Donc :

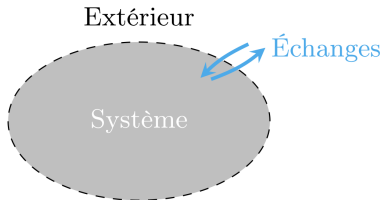
$$v^* = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

Avec $m = M/N_A$ et $M = 28,8.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ on arrive à :

$$v^* \approx 500 \text{ m.s}^{-1}$$



Échange	Paroi
matière	perméable
énergie thermique	diatherme
volume	déformable
rien	?



Système	Matière	Énergie
Ouvert	V	V
Fermé	X	V
Isolé	X	X

Soit un mélange gazeux de deux gaz A et B :

- volume V
- pression P
- température T
- quantité de matière n_A et n_B
- énergie interne U
- masse volumique ρ

Soit un mélange gazeux de deux gaz A et B :

- volume V : E
- pression $P = F/S$: I
- température T : I
- quantité de matière n_A et n_B : E
- énergie interne U : E
- masse volumique ρ : I

Tout rapport de E devient I (ρ , v , V_m , M , x , $w \dots$)

$$PV=nRT$$

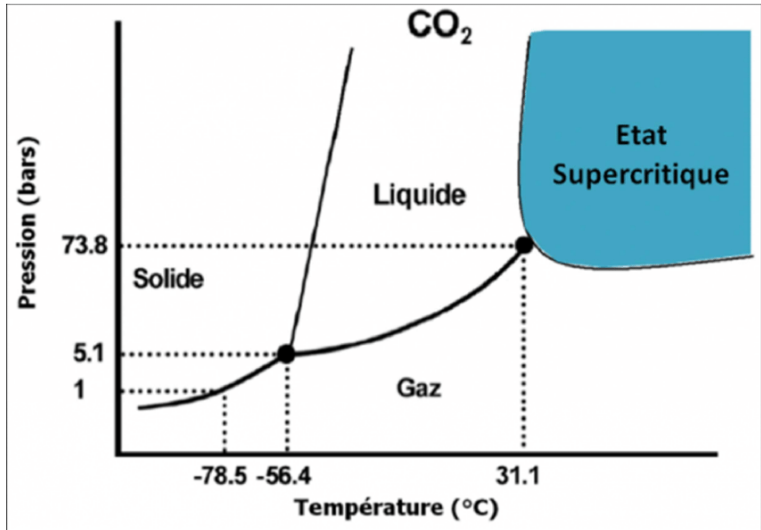
Pressure (Pa) Moles (mol) Temperature (K)

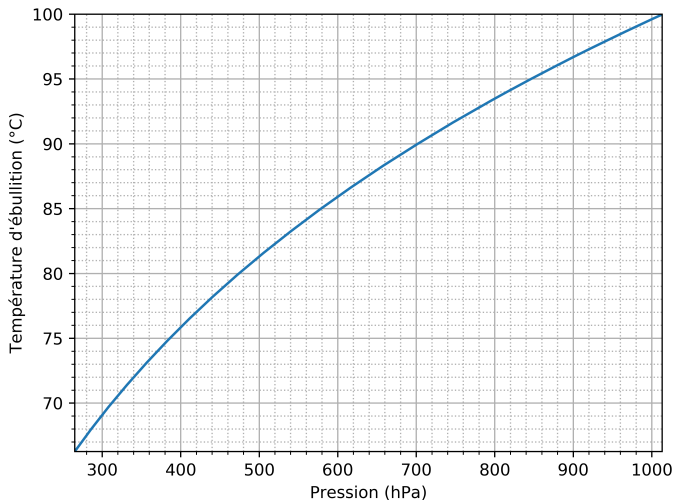
Volume (m³) R=8.314 (J/mol/K)

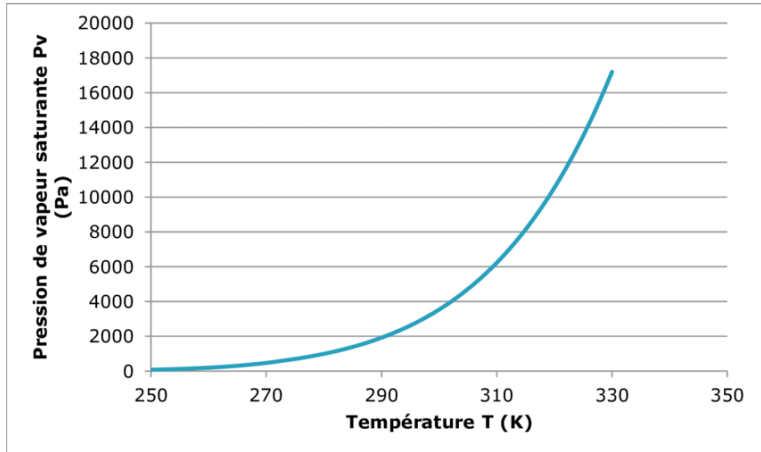
Un système est à l'équilibre thermodynamique si l'ensemble des ses variables d'état n'évolue pas et s'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

Conditions d'équilibre :

- équilibre de diffusion
- équilibre mécanique
- équilibre thermique



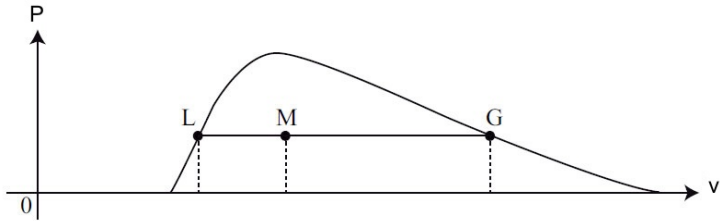




C'est le nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour décrire quantitativement le système en équilibre (indépendance, formule de Gibbs).

1. Rappel : diagramme de phases (P,T)
2. $T_{eb} = f(P)$
3. $P_{sat} = f(T)$
4. Variance
5. Diagramme de Clapeyron (P,v)
6. Théorème des moments





Notations :

- fraction molaire x
- fraction massique w

