

TD 11 Introduction à la thermodynamique

Ex 1 : Question de cours

1° Echelle mésoscopique : échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique (entre 1 nm et 10 μ m)

2° Grandeurs extensives : grandeurs proportionnelles à la taille du système (m, V, n ...)

Grandeurs intensives : grandeurs qui ne dépend pas de la taille du système (T, p ...)

3° Equilibre thermodynamique d'un système :

→ c'est un état stationnaire (les grandeurs macroscopiques ne varient pas dans le temps) + aucun flux interne de matière ou d'énergie

Rq Il vérifie :
équilibre thermique (T = uniforme)
équilibre mécanique (P = uniforme)
équilibre chimique

4° Vitesse quadratique moyenne : $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$

Température cinétique d'un GP monoatomique est liée à l'énergie d'agitation thermique moyenne (énergie cinétique moyenne)

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\rightarrow \underline{T = \frac{m u^2}{3 k_B}}$$

5° Pression cinétique : $P = \frac{1}{3} n^* m^* u^2$ (Voir cours)

avec n^* : densité moléculaire
 m^* : masse d'une molécule
 u : vitesse quadratique

6° $U = e_c + e_p$ / grandeurs extensives

Pour un GP monoatomique $U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$ (ne dépend que de T)

7° Phase condensée : états solide et liquides. Les interactions sont suffisamment fortes devant l'agitation thermique pour garder les entités en contact

Phase condensée idéale : incompressible ($V = \text{cte}$) + indilatable ($P = \text{cte}$)

Ex 2 : Applications directes du cours.

1° Salle de classe

$$V = L \times l \times h = 10 \times 6 \times 2,5 = 150 \text{ m}^3$$

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{150 \cdot 10^3}{24} = 6250 \text{ mol}$$

$$N = n \times N_A = 3,8 \cdot 10^{23} \text{ molécules d'air}$$

Glaçon

$$V = 3 \text{ cm}^3$$

$$m = \rho \times V = 1,0 \times 3 = 3 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3}{18} = 0,167 \text{ mol}$$

$$N = n \times N_A = 1,0 \cdot 10^{23} \text{ molécules d'eau}$$

1 L d'eau

$$N = n \times N_A$$

$$m = \rho \times V = 1 \cdot 10^3 \text{ g}$$

$$n = m / M = 1 \cdot 10^3 / 18,0 = 55,6 \text{ mol}$$

$$N = n \times N_A = 3,3 \cdot 10^{25} \text{ molécules d'eau}$$

→ Utilisation de grandeurs macroscopiques ($T, P \dots$) et des moyennes statistiques car le nombre de particules est très grand

$$2^\circ \quad u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \left(\begin{array}{l} R = k_B \times N_A \\ M = m \times N_A \end{array} \right)$$

$$u_{\text{He}} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u_{\text{O}_2} = 4,8 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u_{\text{N}_2} = 5,2 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Plus la masse molaire est faible, plus la vitesse est grande.

3° Equation d'état des GP : $PV = nRT$

On suppose V et n constants : $\frac{P}{T} = \text{cte}$

$$P_{\text{été}} = P_{\text{hiver}} \times \frac{T_{\text{été}}}{T_{\text{hiver}}} = 3 \times \frac{303}{263} = 3,5 \text{ bar} > 3,3 \text{ bar}$$

4° Un ballon se déplace à la vitesse v puis s'arrête.

L'énergie cinétique du mouvement macroscopique est transformée en énergie cinétique microscopique.

→ Toute l'énergie cinétique est convertie en énergie interne

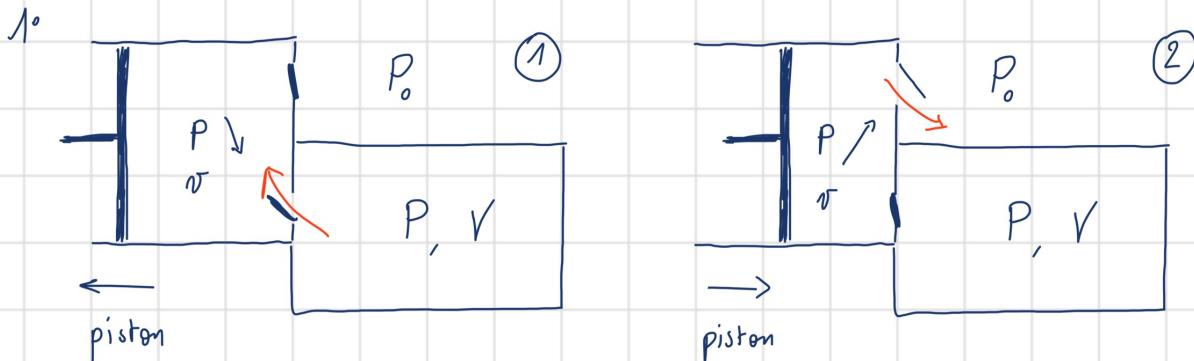
$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad / \quad \text{Pour un GP monoatomique} \quad U = \frac{3}{2} nRT$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

Conservation de l'énergie $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} n R \Delta T$

$$v = \sqrt{\frac{3 R \Delta T}{M}} = 79 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ex 3 : Pompe isotherme



Transformation isotherme $T = \text{cte}$

$$PV = nRT \Rightarrow PV = K \times n$$

* Aspiration

Quand la pompe passe de v_1 (volume résiduel) à v_2 , elle se remplit avec de l'air du réservoir (pression commune P_n)

Quantité aspirée : $n_{\text{asp}} = \frac{P_n (v_2 - v_1)}{RT}$

* Perte pour le réservoir

Le réservoir perd la quantité : $n_{n+1} = n_n - n_{\text{asp}}$

* Passage aux pressions

$$P_{n+1} V = P_n V - P_n (v_2 - v_1)$$

$$\longrightarrow P_{n+1} = P_n \left(1 - \frac{v_2 - v_1}{V} \right)$$

2° On cherche la pression à laquelle $P_{n+1} = P_n = P_{\text{lim}}$

↳ Pression à laquelle la pompe n'arrive plus à aspirer.

Quand la pompe est à v_1 le gaz qu'elle contient est à la pression P_0

Quand elle se détend jusqu'à v_2 (isotherme) :

$$p \times v = \text{cte} \quad \text{donc} \quad p = P_0 \frac{v_1}{v_2}$$

Condition limite : la soupape ne s'ouvre plus si $p = P$

$$\longrightarrow \left| \begin{array}{l} P_{\text{lim}} = P_0 \frac{v_1}{v_2} \end{array} \right.$$

On ne peut jamais atteindre le vide parfait. La limite est imposée par v_1 . Plus v_1 est petit meilleur est la pompe.

3° Posons $u_n = P_n - P_{\text{lim}}$

$$\text{On a } P_{n+1} = P_n \left(1 - \frac{v_2 - v_1}{V} \right)$$

$$\text{On soustrait } P_{\text{lim}} : \underbrace{P_{n+1} - P_{\text{lim}}}_{u_{n+1}} = \underbrace{(P_n - P_{\text{lim}})}_{u_n} \underbrace{\left(1 - \frac{v_2 - v_1}{V} \right)}_q$$

$\longrightarrow u_{n+1} = q \times u_n$ suite géométrique

Expression de P_n :

$$\left| P_n - P_{\text{lim}} = (P_0 - P_{\text{lim}}) \left(1 - \frac{v_2 - v_1}{V} \right)^n \right.$$

Ex 4 : Modélisation d'un gaz réel

Gaz de Joule : $P(V - nb) = nRT$ (c'est une correction du GP)

1° b : covolume molaire (c'est le volume inaccessible pour le mouvement des molécules)

Les molécules ont une taille finie et ne peuvent pas se superposer donc elles réduisent le volume réellement disponible pour se déplacer.

2° Equation de Van der Waals : $(P + n^2 \frac{a}{V^2})(V - nb) = nRT$

Pression interne : $a \frac{n^2}{V^2} \rightarrow$ traduit les interactions intermoléculaires

Le modèle de Joule ne tient pas compte de ces interactions donc l'énergie interne ne dépend que de T comme pour un GP.

$$3° \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{PV} \quad \text{comme pour un GP}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{comme pour un GP}$$

$$\gamma_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{VP^2} \quad \text{comme pour un GP}$$

\rightarrow Comportement d'un GP.