

Thermodynamique

Chapitre 1 - Introduction

Thermodynamique : exemple du réfrigérateur.

I. Description d'un système thermodynamique

Un **système thermodynamique** est un système comportant un nombre N de constituants grand : on ne peut pas décrire les trajectoires, les vitesses des N particules (description *microscopique*), mais le système peut être bien décrit par la donnée d'un nombre réduit de variables *macroscopiques*.

On parlera de :

- Système **isolé** : système qui n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur ;
- Système **fermé** : système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur ;
- Système **ouvert** : système qui peut échanger matière et énergie avec l'extérieur.

1. Description microscopique

Pour décrire le système au niveau microscopique, on peut introduire :

- m_o la masse d'une particule,
- \bar{v} la vitesse quadratique moyenne (il s'agit de la valeur moyenne de la norme de la vitesse des particules),
- ℓ le libre parcours moyen : c'est la distance moyenne parcourue par une molécule d'un fluide entre deux chocs successifs. ℓ est de l'ordre de 10^{-10} m dans un liquide et de 10^{-7} m dans un gaz.

Exercice : On considère un gaz dans lequel la vitesse quadratique moyenne est de 10^3 m.s⁻¹ et le libre parcours moyen $\ell = 10^{-7}$ m. Estimer le temps entre deux collisions.

2. Description macroscopique

Au niveau macroscopique, on décrit le système par :

- Des grandeurs **extensives** : le volume occupé V (que l'on peut associer à une longueur caractéristique L), la quantité de matière n ...
- Des grandeurs **intensives** : la pression P , la température T , la masse volumique ρ ...

On caractérise l'échelle **mésoscopique** par une longueur caractéristique d telle que :

$$\ell \ll d \ll L$$

Un système de dimension d^3 contient un grand nombre de particules et peut être traité comme un système thermodynamique : on peut lui associer une température, une pression... L'échelle mésoscopique est intéressante pour décrire des systèmes présentant des inhomogénéités.

Exemple : Proposer un ordre de grandeur pour d dans le cas de l'air contenu dans la salle et évaluer le nombre de molécules dans un cube de volume d^3 .

Deux systèmes sont en **équilibre mécanique** lorsque leurs pressions sont égales. Ils sont en **équilibre thermique** lorsque leurs températures sont égales.

3. Température cinétique d'un gaz

On considère un système gazeux constitué de N particules supposées ponctuelles¹ contenues dans une enceinte de volume V en contact avec un thermostat à la température T . La distribution de *Maxwell-Boltzmann* permet de relier les propriétés microscopiques du gaz (masse m_o des particules et vitesse quadratique moyenne \bar{v}) aux grandeurs macroscopiques. Le modèle utilisé suppose que la distribution des vitesses est homogène (même distribution en tout point de V) et isotrope (même distribution dans toutes les directions de l'espace).

Sur la figure 1 on a représenté la distribution des normes du vecteur vitesse dans le cas d'un gaz parfait (ici du dioxygène O_2) à la température $T = 430K$ donnée par la relation de Maxwell-Boltzmann

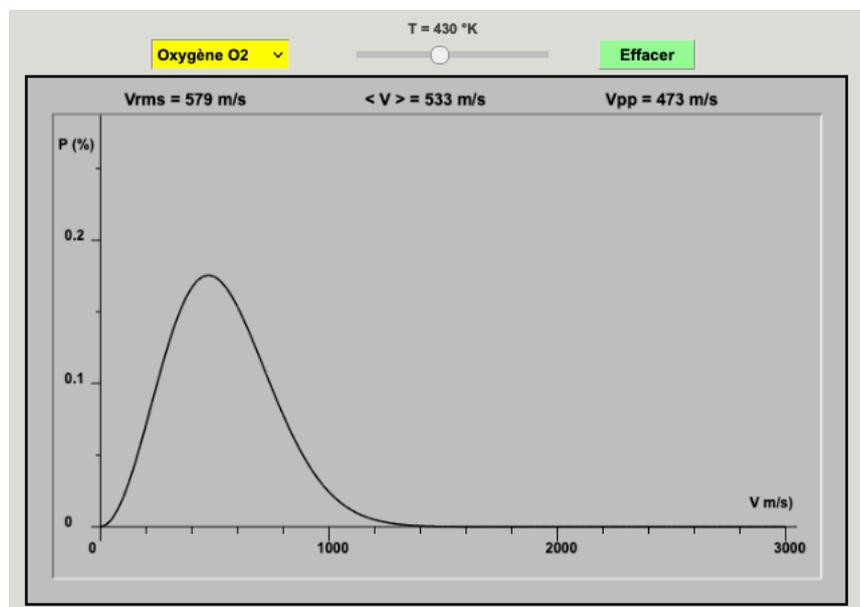


FIGURE 1 – Répartition des vitesses dans un gaz parfait d'après la relation de Maxwell-Boltzmann. V_{pp} représente la vitesse la plus probable, c'est V_{rms} qui correspond à la vitesse quadratique moyenne. <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/distrivitesse.html>

1. On peut alors négliger le volume occupé par les particules.

Dans le cas d'un gaz parfait, la vitesse quadratique moyenne vérifie :

$$\frac{1}{2}m_o\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

- La température T est alors décrite au niveau microscopique, on parle de température cinétique.
- k_B est la constante de Boltzmann.

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$k_B \mathcal{N}_A = R$$

- Si le gaz parfait est monoatomique (hélium He, gaz noble Ne, Ar...), $\frac{1}{2}m_o\bar{v}^2$ correspond à l'énergie cinétique d'un atome. Pour le dioxygène (molécule diatomique), l'énergie cinétique comporte également un terme lié à la rotation de la molécule.

Application :

1. Dédurre de la relation précédente, l'expression de \bar{v} en fonction de la masse molaire M_o des particules.
2. Retrouver la valeur de la vitesse quadratique moyenne \bar{v} du document 1.
3. Proposer une expression pour la pression cinétique dans un gaz parfait.

II. Les différents états de la matière

1. Du gaz parfait au gaz réel

Robert Boyle (1627-1691) et Edme Mariotte (1624-1691) établirent indépendamment la loi :

$$PV = \text{constante}$$

(pour une masse égale de gaz, et à température constante) qui a conduit à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

Dans le modèle du gaz parfait, les N particules du gaz sont supposées ponctuelles et sans interaction, il décrit bien les gaz aux faibles pressions. L'équation de Van der Waals est plus adaptée lorsque la pression augmente :

$$\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

2. Modèle de la phase condensée peu compressible et peu dilatable

Nous considérerons le plus souvent les phases solides et liquides comme étant peu compressibles et peu dilatables. Leur volume est ainsi supposé constant quelles que soient les variations de pression et de température.

Ordres de grandeur :

1. La compressibilité de l'eau est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10} \text{Pa}^{-1}$. Estimer la variation relative de volume provoquée par une variation de pression de 10^5 Pa .
2. Donner des ordres de grandeur des volumes massiques d'un métal, de l'eau liquide, de l'air. Commenter.

3. Changements d'état : exemple de l'équilibre liquide - vapeur

Diagramme P,T

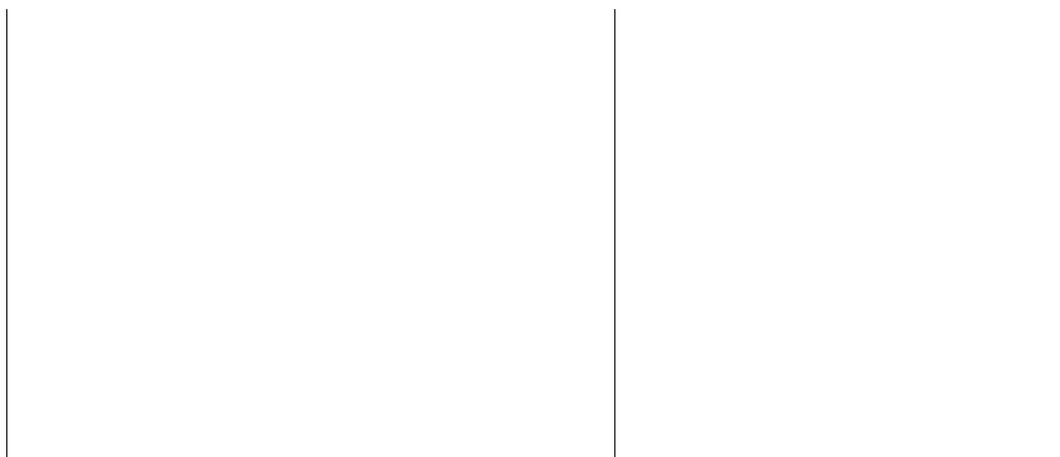


Diagramme P,v : cas de l'équilibre liquide vapeur

