

Description d'un système thermodynamique à l'équilibre

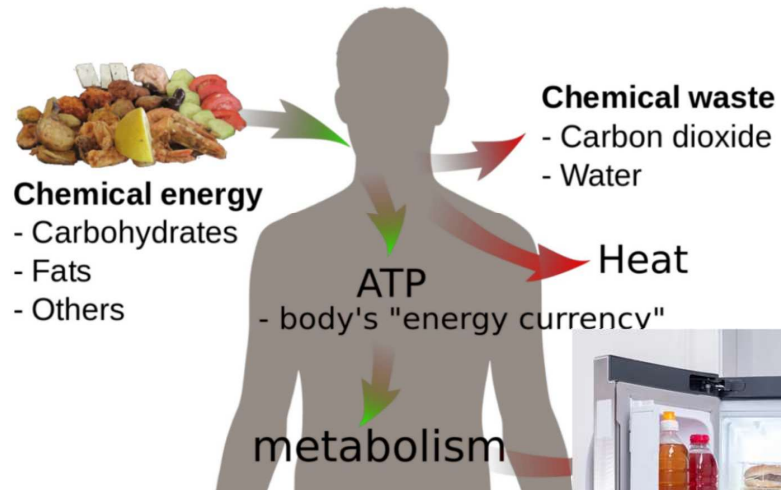
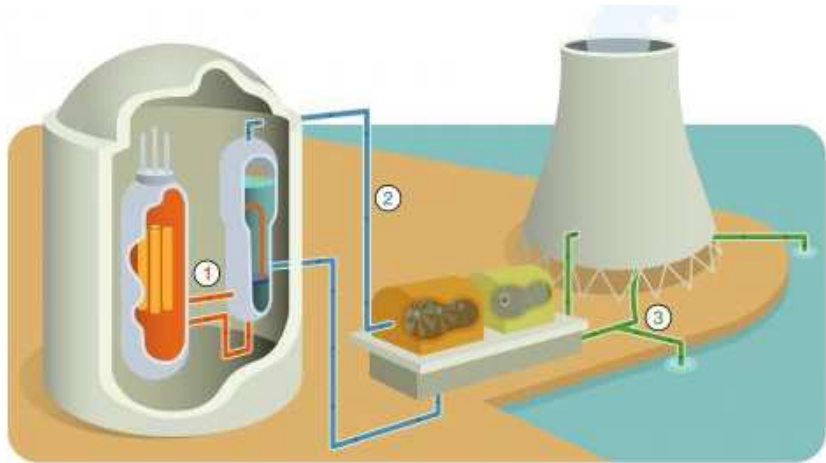
C'est quoi la thermodynamique ?

La **thermodynamique** est la branche de la physique qui traite de la dépendance des propriétés physiques des corps à la température, des phénomènes où interviennent des échanges thermiques, et des transformations de l'énergie entre différentes formes.

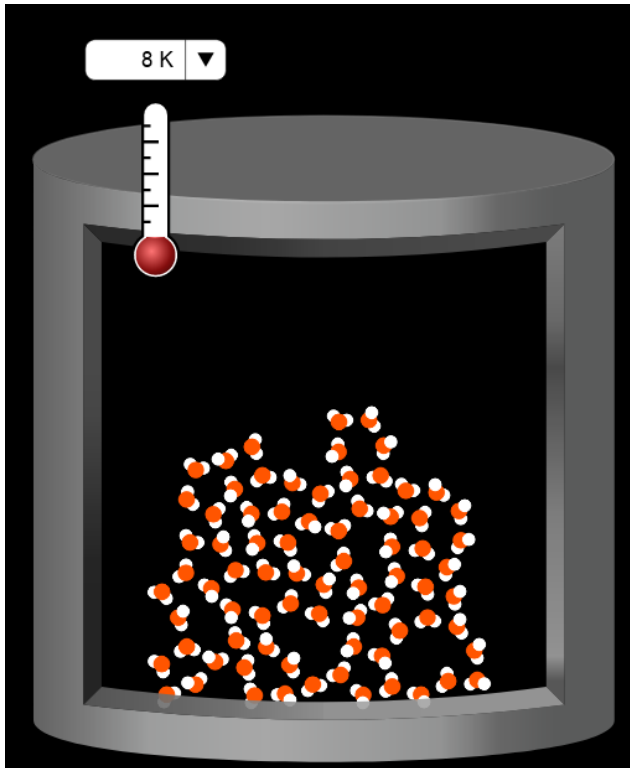
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Thermodynamique>

A quoi sert la thermodynamique?

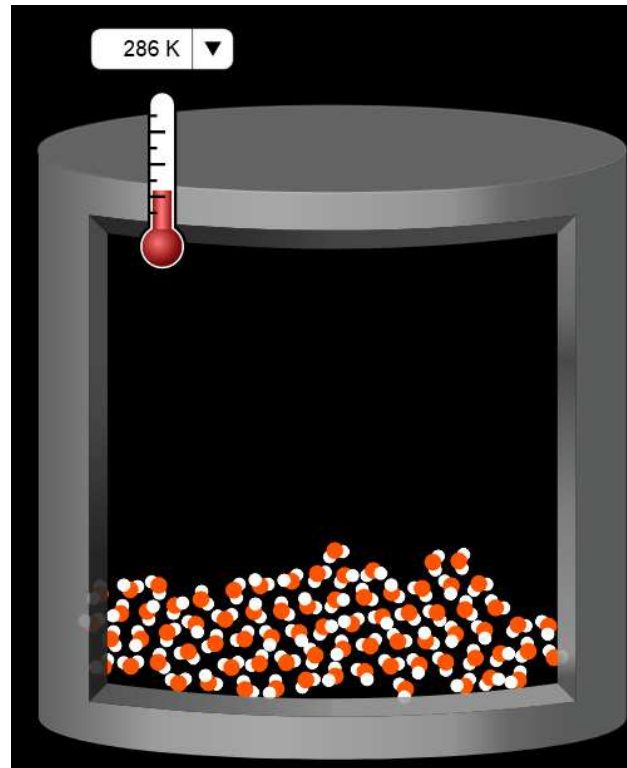
Energy and human life



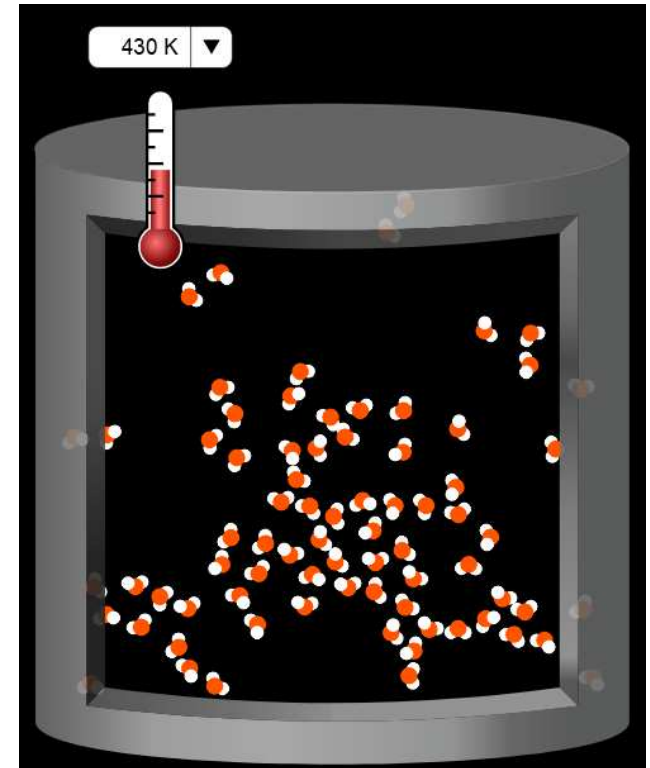
Les différents états de la matière



Solide

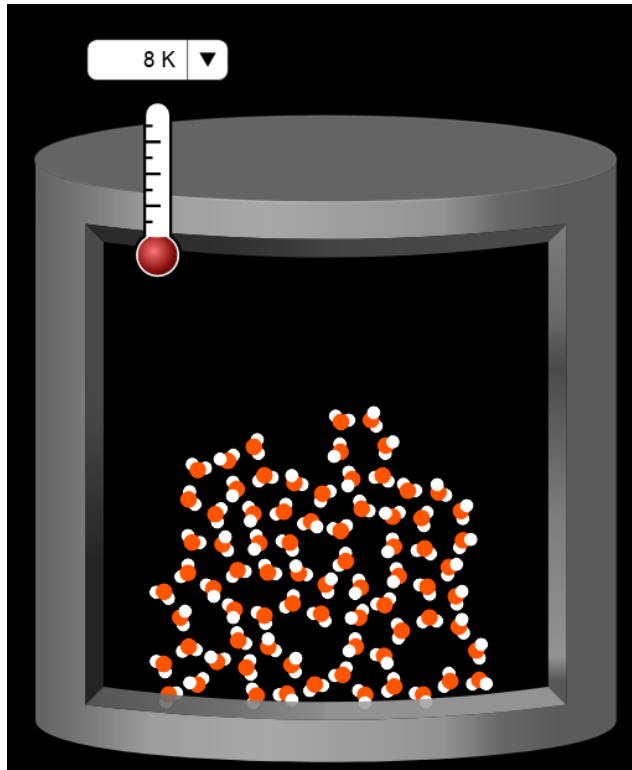


Liquide

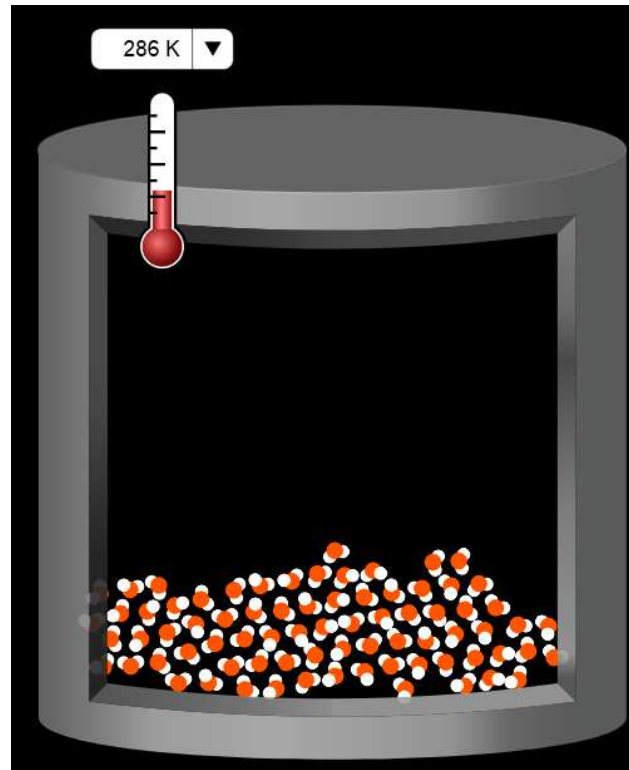


Gaz

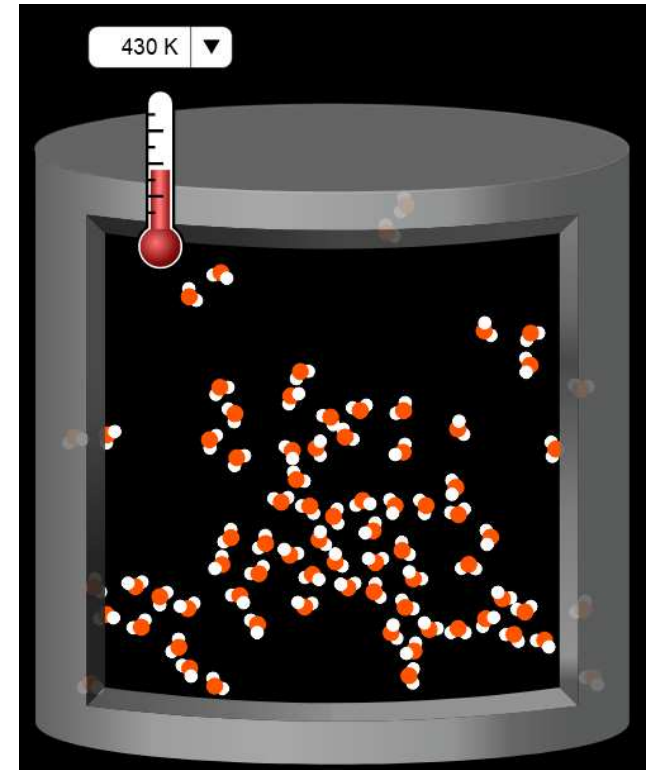
Les différents états de la matière



Solide



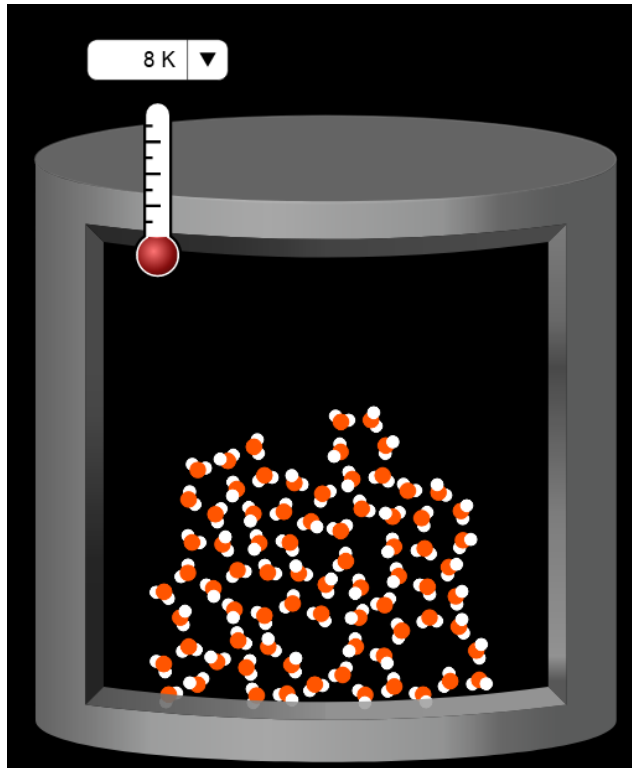
Liquide



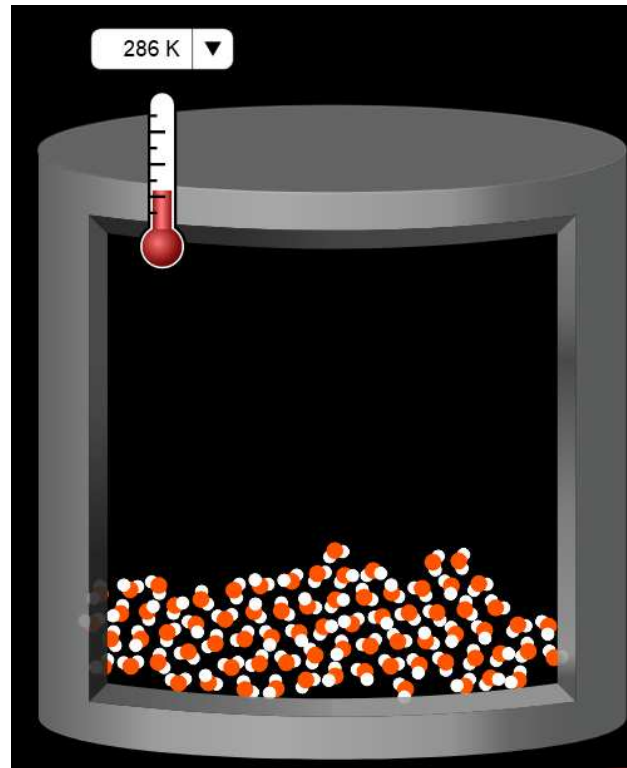
Gaz

Phases condensées

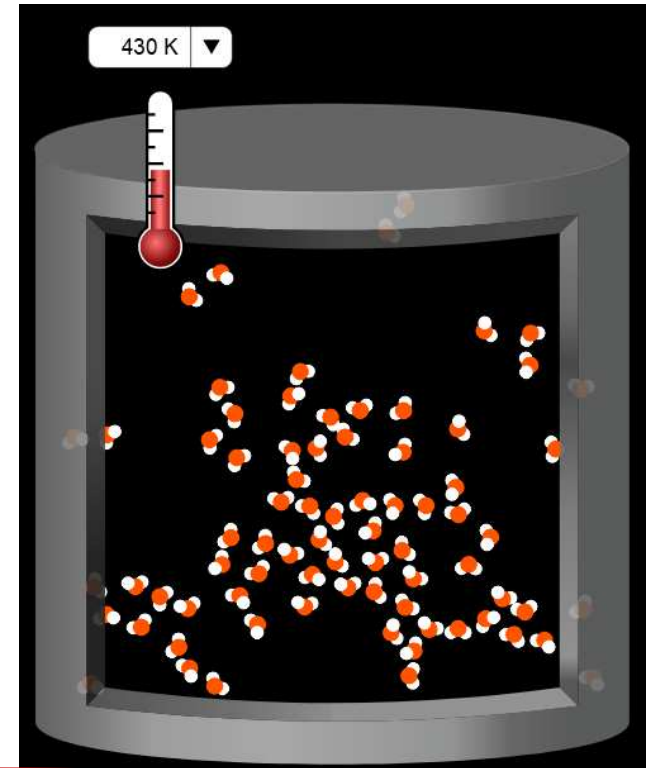
Les différents états de la matière



Solide



Liquide



Gaz

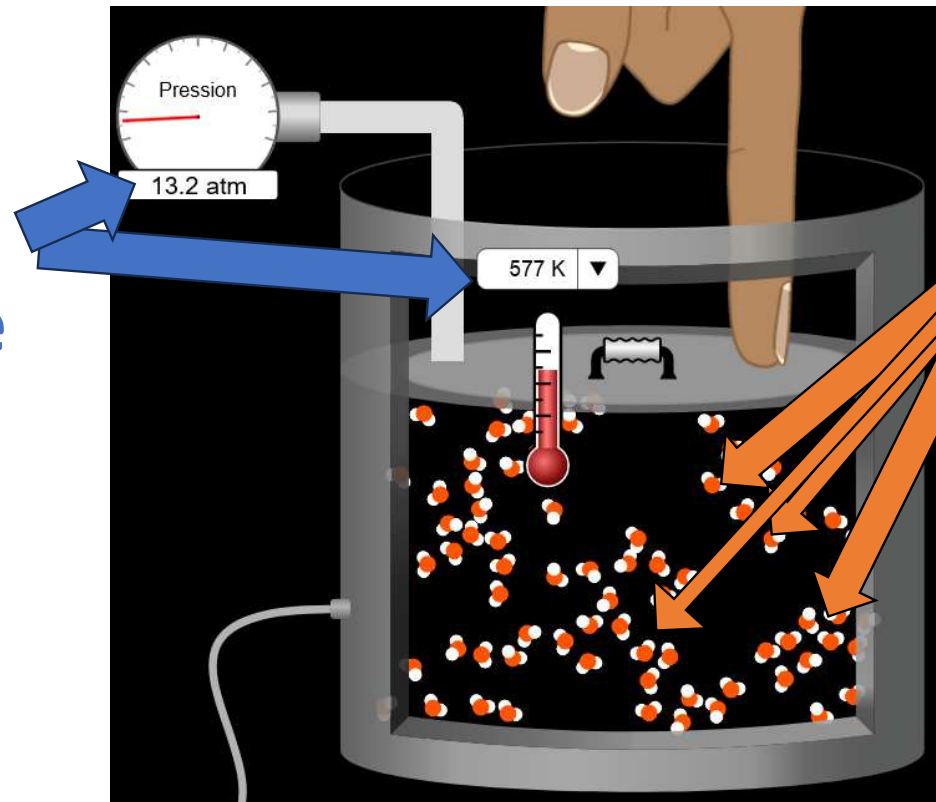
Fluides

Deux approches

Approche macroscopique

Le monde paraît continu

Pression
Température
Volume



Approche microscopique

Le monde est constitué de plein de « particules »

Description de l'ensemble de ces particules (vitesse, mouvement de rotation,...)

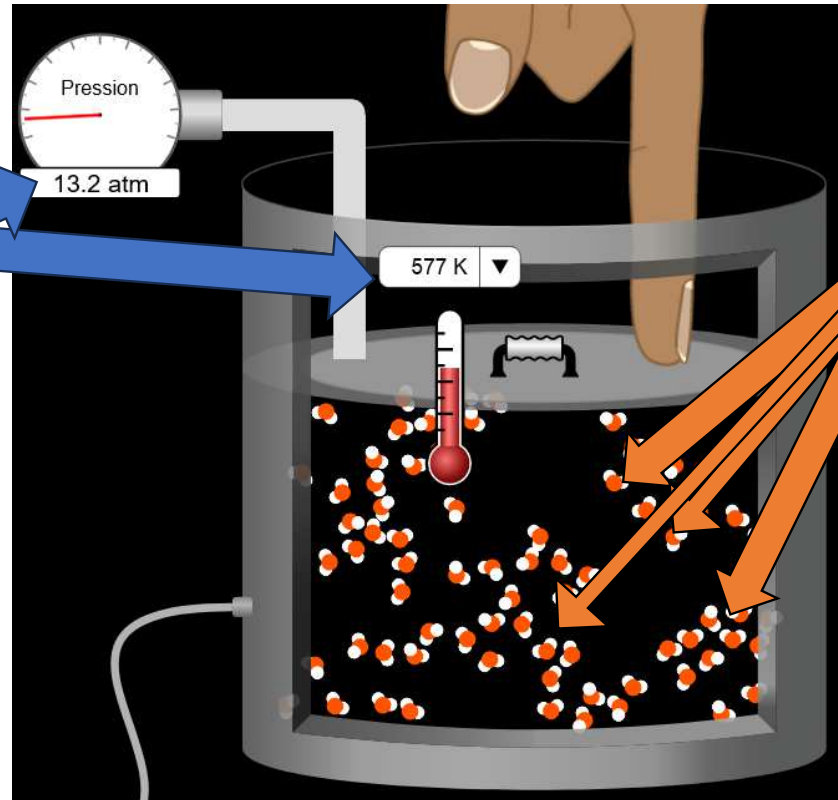
Deux approches

Thermodynamique
phénoménologique

**Approche
macroscopique**

Le monde paraît continu

Pression
Température
Volume



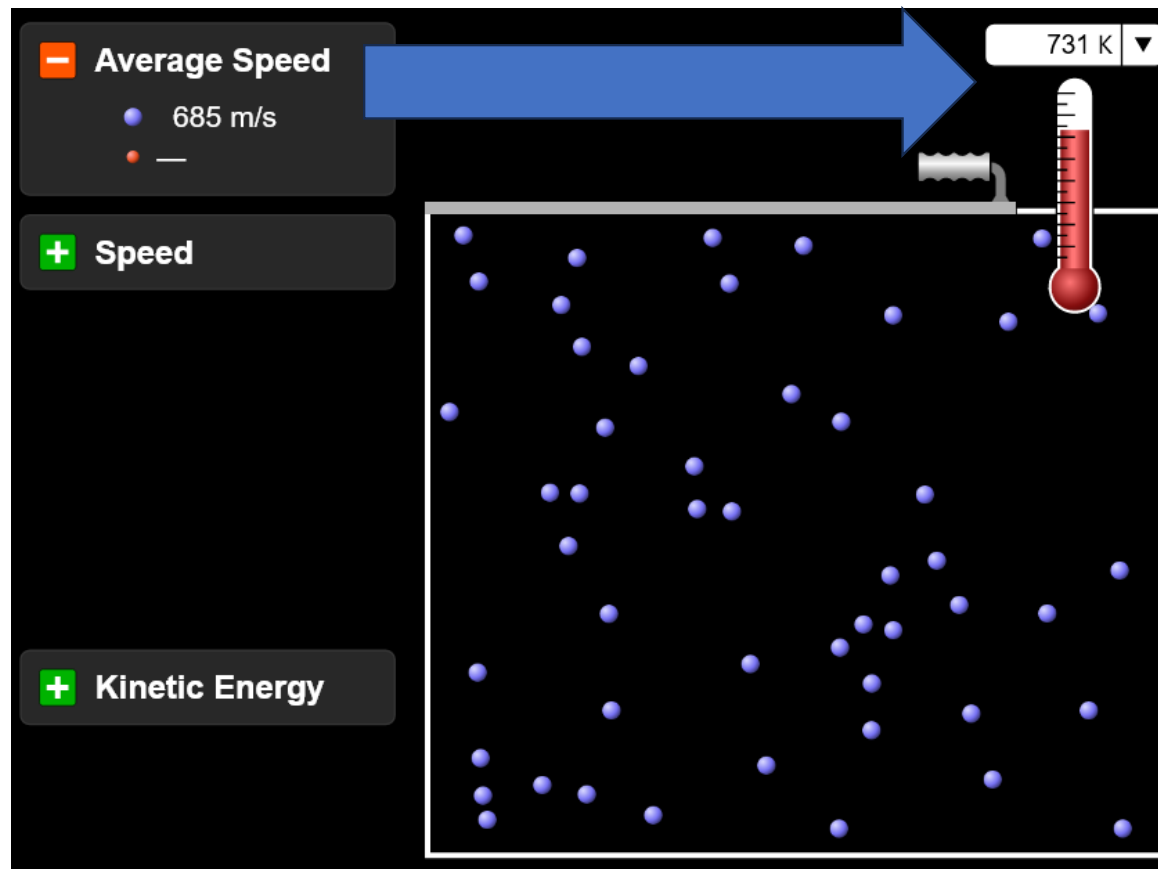
**Approche
microscopique**

Le monde est constitué de
plein de « particules »

Description de l'ensemble
de ces particules
(vitesse, mouvement de
rotation,...)

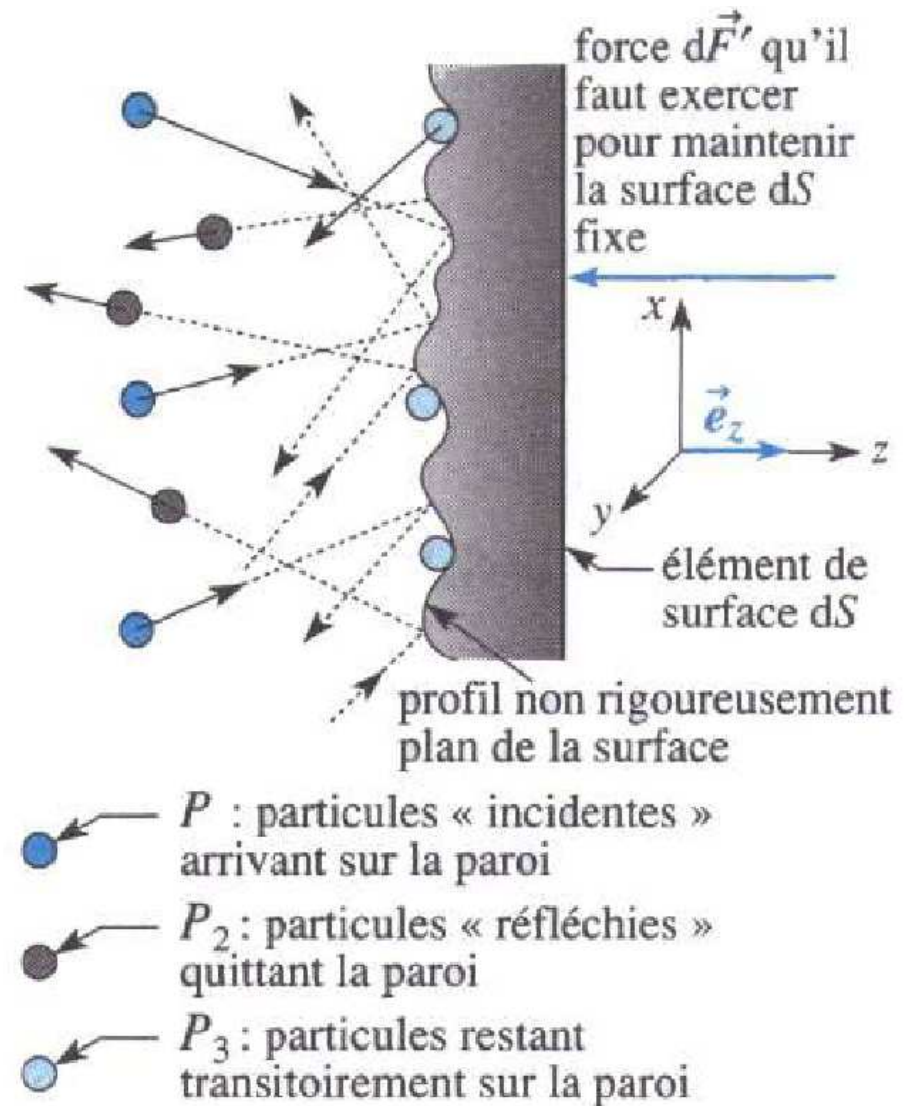
Un échantillon à notre échelle
→ 10^{23} particules !

Passage au macroscopique: exemple de l'agitation thermique



Passage au macroscopique:
exemple de la pression

$$\text{Pa} \rightarrow \text{Pression} = \frac{dF'}{dS} \leftarrow \begin{matrix} \text{N} \\ \text{m}^2 \end{matrix}$$



A partir d'où le monde cesse-t-il d'être microscopique?

Il faut pouvoir avoir un « effet moyenne »

→ le système contient suffisamment de particules

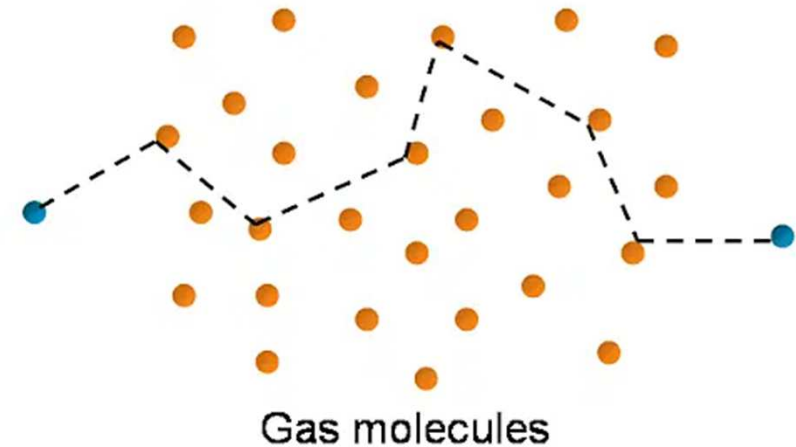
+

→ Chaque particule a eu un nombre suffisant d'interactions avec les autres particules



Distance caractéristique du système \gg taille des particules
Distance caractéristique du système \gg libre parcours moyen

Libre parcours moyen:
distance moyenne ℓ parcourue par une particule entre deux chocs.



$\ell \approx 10^{-10}$ m dans un liquide ;
 $\ell \sim 10^{-7}$ m dans un gaz ;

Approche multi-échelles

Intérêt d'une échelle mésoscopique

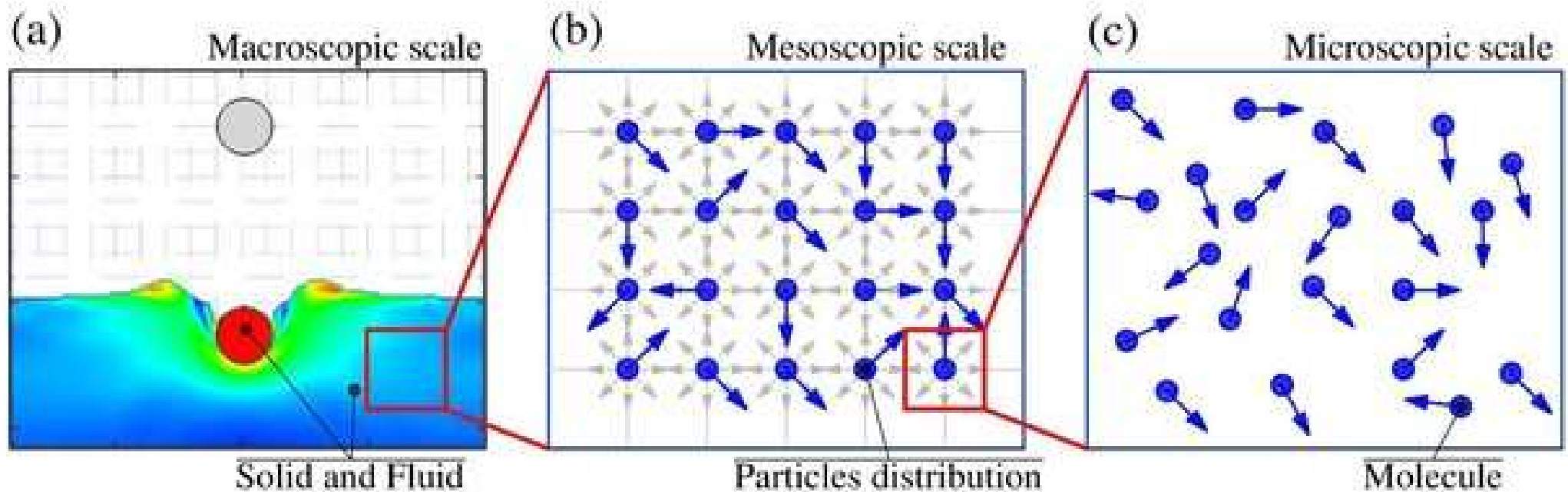
Application of macro and mesoscopic numerical models
to hydraulic problems with solid substances

August 2017

DOI: [10.13140/RG.2.2.27837.36325](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27837.36325)

Thesis for: Doctor of Engineering - Advisor: Hosoyamada Tokuzo

 Ayurzana Badarch



Systeme thermodynamique

Définition : Systeme thermodynamique

Un système thermodynamique correspond à une substance (ou un ensemble de substances) constituée d'un très grand nombre de particules microscopiques et incluse dans un certain domaine de l'espace par une surface de contrôle (réelle ou fictive).

Le *milieu extérieur* est tout ce qui n'est pas dans le système.

Définition : Caractérisation d'un système thermodynamique

- Un système *fermé* n'échange pas matière avec le milieu extérieur.
- Un système *isolé* n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système *ouvert* échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Systeme thermodynamique

Savoir-faire 1 – Définir un système

Pour les trois dispositifs ci-dessous, identifier le système thermodynamique le plus naturel, la surface de contrôle qui le délimite, et le caractériser en termes d'échanges d'énergie.

- Bouteille de plongée ;
- Thermos de café ;
- Canalisation, dans laquelle s'écoule un fluide permettant de mettre en rotation une turbine.

Variables d'état

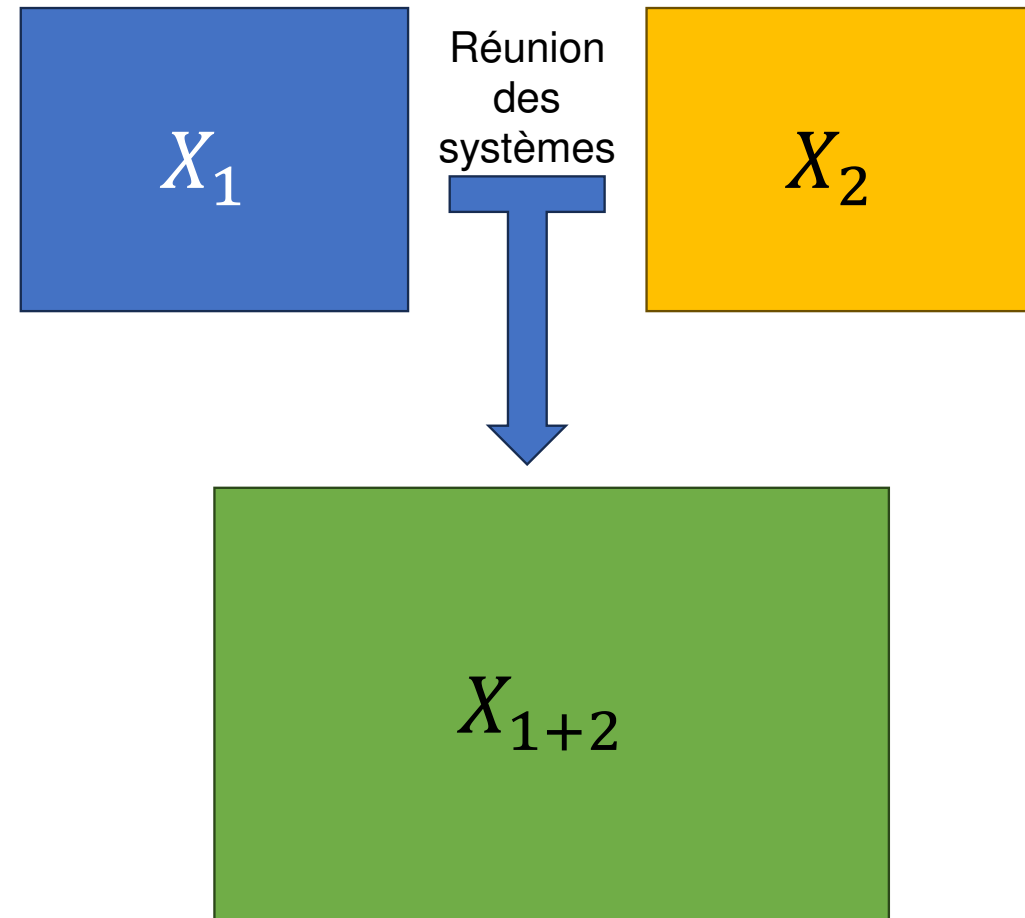
Paramètre	Symbole	Unité S.I	autre unité	Avec quoi le mesurer ?
pression	P	pascal (Pa)	bar (avec 1bar = 10^5 Pa)	Un manomètre
température	T	kelvin (K)	degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$	Un thermomètre
volume	V	mètre cube (m^3)	litre (L) $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$	Mesure de distances puis calcul
quantité de matière	n	mole (mol)		On compte !
masse	m	kilogramme (kg)	gramme (g) $1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$	Une balance

Intensif vs. Extensif

Les grandeurs rencontrées en thermodynamique, y compris les variables d'état, peuvent être réparties en 2 catégories :

- Grandeur **extensive** si elle dépend de la taille du système ;
- Grandeur **intensive** si elle est indépendante de la taille du système.

A retenir : On peut obtenir une grandeur intensive en faisant le rapport de deux grandeurs extensives.



Grandeurs molaires et grandeurs massiques

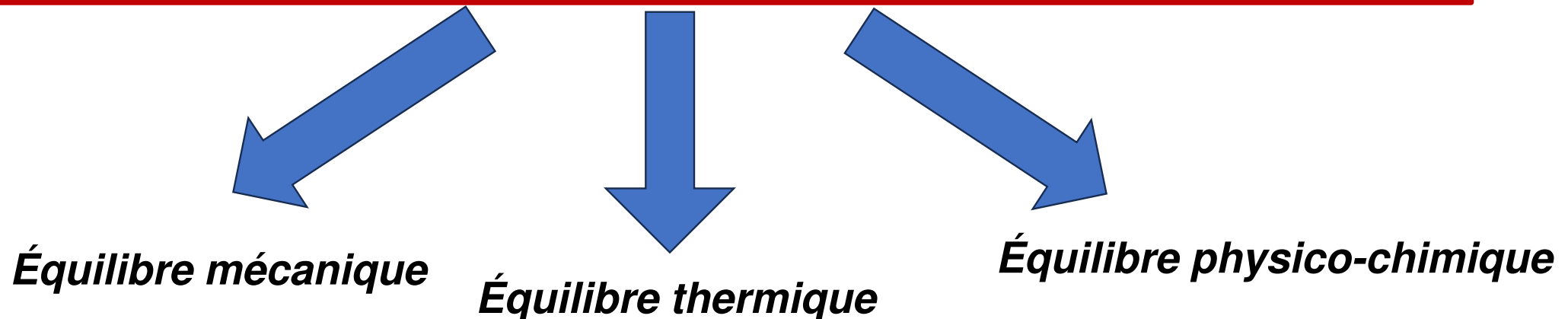
À toute grandeur extensive A , on peut associer :

- Une **grandeur molaire** A_m définie par $A_m = \frac{A}{n}$ où n est la quantité de matière du système.
- Une **grandeur massique** a définie par : $a = \frac{A}{m}$ où m est la masse du système.

Ces grandeurs sont alors **intensives**

Equilibre thermodynamique

On dit qu'il y a **équilibre thermodynamique** (sous-entendu au sein du système et avec le milieu extérieur) lorsque les **grandeurs d'état** sont **toutes définies** et **stationnaires** et qu'il n'y a plus aucun transfert avec le milieu extérieur.



Equation d'état

On appelle ***équation d'état*** une relation vérifiée par les ***variables d'état*** du système ***à l'équilibre***.

Exemple d'équation d'état : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Application

Savoir-faire 2 – Savoir caractériser l'équilibre d'un système

On considère un gaz de pression P_i , température T_i et volume V_i contenu dans un récipient dont la paroi supérieure n'a pas de masse et est mobile.

1. On laisse le système longtemps dans une pièce à la température T_0 et à la pression P_0 atmosphérique. Quel est l'état final du système EF_1 ?
2. On ajoute une masse m sur la paroi mobile. Le système évolue-t-il ? Si oui, déterminer les paramètres d'état du système à l'état final EF_2 .
3. On retire la masse. Le système évolue-t-il ? Si oui, déterminer les paramètres d'état du système à l'état final. Que peut-on dire des paramètres d'état ?

Energie du système

Énergie du système	Énergie macroscopique E_m (Énergie mécanique)		Énergie microscopique U (Énergie interne)			
Forme d'énergie	Énergie cinétique du système macroscopique	Énergie potentielle du système macroscopique	Énergie cinétique des particules	Énergie potentielle des particules (atomes, ions, molécules,...)		
			Énergie d'agitation thermique	Énergie liée à l'état physique	Énergie chimique des particules	Énergie nucléaire
Grandeur caractéristique	Vitesse du système macroscopique	Position du système macroscopique	Température du système	Nature des liaisons physiques dans les solides, liquides et gaz	Nature des liaisons chimiques dans ces particules	Nature des liaisons dans les noyaux des atomes

Vers des théorèmes énergétiques

→ Relier l'énergie interne et la température

Loi : 1^{ère} loi de Joule

Un système thermodynamique suit la première loi de Joule lorsque son énergie interne molaire U_m ne dépend que de la température : $U_m = U_m(T)$.

En pratique, systèmes pour lesquels on a une simplification

Capacité thermique à volume constant C_V :

$$dU = C_V \cdot dT$$

$$\Delta U = U_f - U_i = \int_{initial}^{final} C_V(T) \cdot dT$$

Avec une capacité thermique C_V constante :

$$\Delta U = U_f - U_i = C_V \cdot (T_f - T_i)$$

Application

Savoir-faire 3 - Déterminer une variation d'énergie

1. Déterminer la variation d'énergie interne d'un litre d'eau liquide passant de 0 à 100°C.
2. Comparer à celle d'un litre d'eau solide passant de -100 à 0°C et à celle d'un litre d'eau vapeur passant de 100 à 200°C.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{v,liq} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.
- Capacité thermique massique de l'eau solide $c_{v,sol} = 2,06 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.
- Masse volumique glace $\rho_{glace} = 0,92 \text{ kg.L}^{-1}$.
- Capacité thermique massique de l'eau vapeur $c_{v,gaz} = 2,01 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.
- Masse volumique vapeur d'eau à 100°C $\rho_{vapeur} = 0,6.10^{-3} \text{ kg.L}^{-1}$.

Modèle des phases gazeuses : le gaz parfait

Modèle : Hypothèses associées au modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait repose sur les hypothèses suivantes :

- Dimensions des atomes/molécules \ll distances interatomique/intermoléculaire ;
- Absence d'interaction à distance entre atomes.

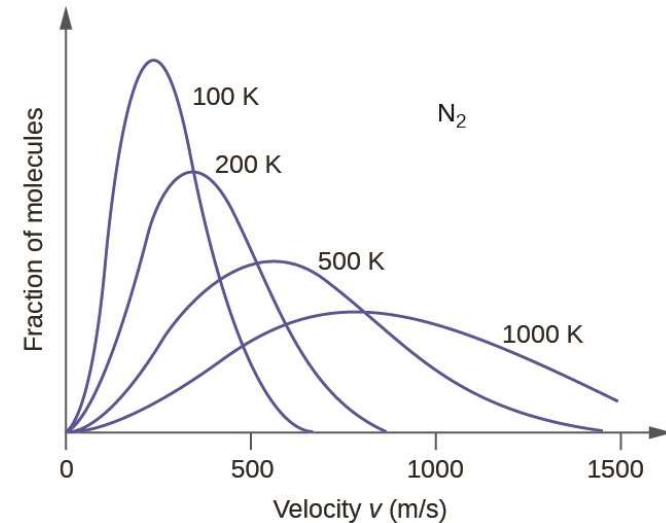
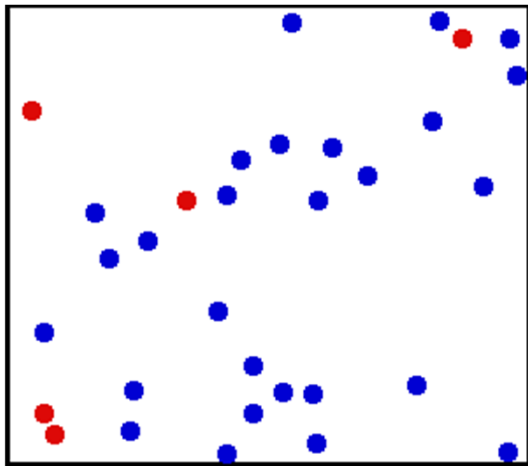
Loi : Equation d'état des gaz parfaits (Loi des gaz parfaits)

Pour les gaz parfaits, la pression P , le volume V , la quantité de matière n et la température T du système sont reliés par la relation suivante :

$$P.V = n.R.T$$

avec $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ constante des gaz parfaits.

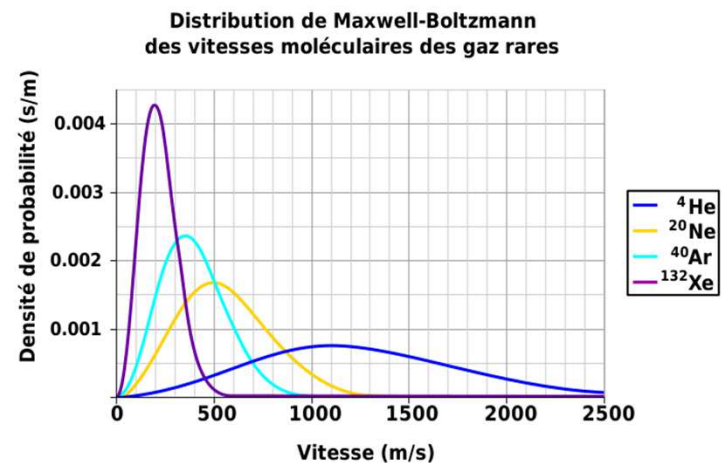
Description microscopique du gaz parfait



Définition : Vitesse quadratique moyenne

La **vitesse quadratique moyenne** des particules dans le gaz est la vitesse pertinente pour passer d'une description microscopique à une description macroscopique. Elle vaut :

$$v^* = \sqrt{\langle v_i^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$



Description microscopique du gaz parfait

Définition : Température cinétique d'un gaz parfait monoatomique

La température est l'image de l'agitation thermique. Pour un gaz parfait monoatomique, on définit la **température cinétique** T (en K) à partir de l'énergie cinétique moyenne $\langle \mathcal{E}_c \rangle$ des atomes du gaz parfait dont l'expression est la suivante (admis) :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Puisque $\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^{*2}$, on a alors :

$$v^* = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B T}{m}}$$

- v^* la vitesse quadratique moyenne ;
- m la masse des particules (pour un gaz monoatomique, des atomes)
- k_B la constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, et $k_B = R/N_A$.

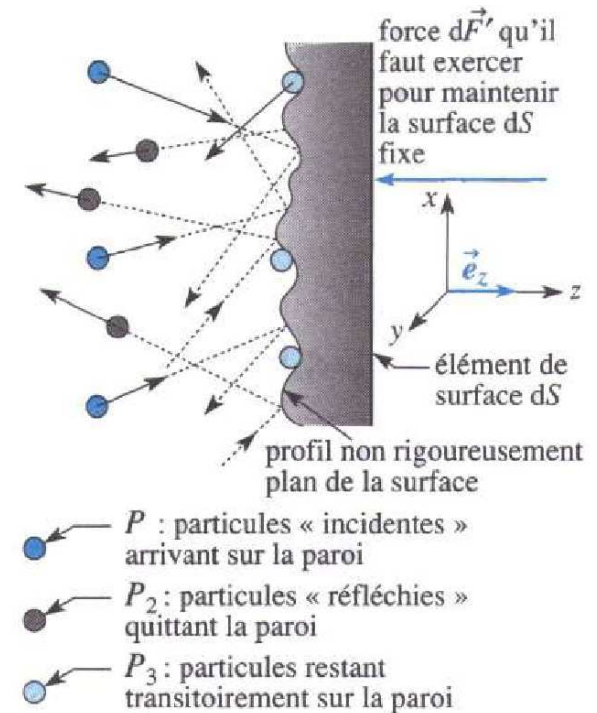
Description microscopique du gaz parfait

Définition : Pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique (HP)

La **pression cinétique** P du gaz est la force moyenne par unité de surface due aux chocs entre les molécules et la paroi.

On peut montrer par une analyse microscopique que :

$$P = \frac{1}{3} m \cdot \frac{n \cdot N_A}{V} \cdot (v^*)^2$$



Passage au macroscopique

$$v^* = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B T}{m}}$$

$$P = \frac{1}{3} m \cdot \frac{n \cdot N_A}{V} \cdot (v^*)^2$$

Pour les gaz parfaits, la pression P , le volume V , la quantité de matière n et la température T du système sont reliés par la relation suivante :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

avec $R = k_B \cdot N_A = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ constante des gaz parfaits.

Volume molaire

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P}$$

A température et pression ambiantes:

$$V_m(\text{GP}) \approx 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energie et capacité thermique d'un GP monoatomique

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique s'obtient simplement à partir de l'énergie cinétique microscopique des particules :

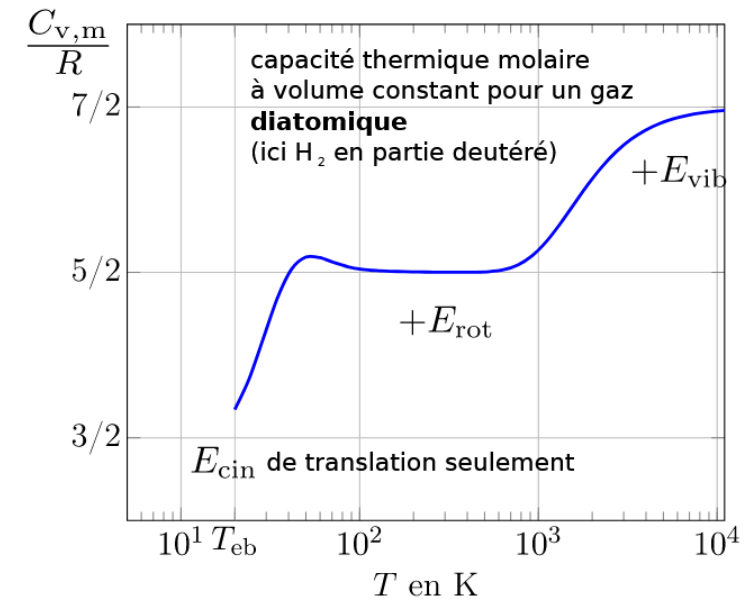
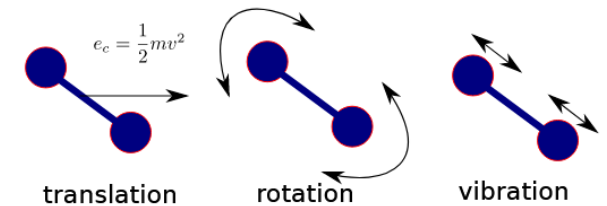
$$U = N. (\langle \mathcal{E}_c \rangle + \underbrace{\langle \mathcal{E}_{pi} \rangle}_{=0}) = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

Un gaz parfait suit toujours la **première loi de Joule**.

La capacité thermique à volume constant C_V d'un GP monoatomique est une constante :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \quad \Rightarrow \quad C_{V_m} = \frac{3}{2} \cdot R$$

Numériquement : $C_{V_m} = 12,5 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Pertinence du modèle des GP

diagramme d'Amagat : $P \cdot V_m = f(P)$

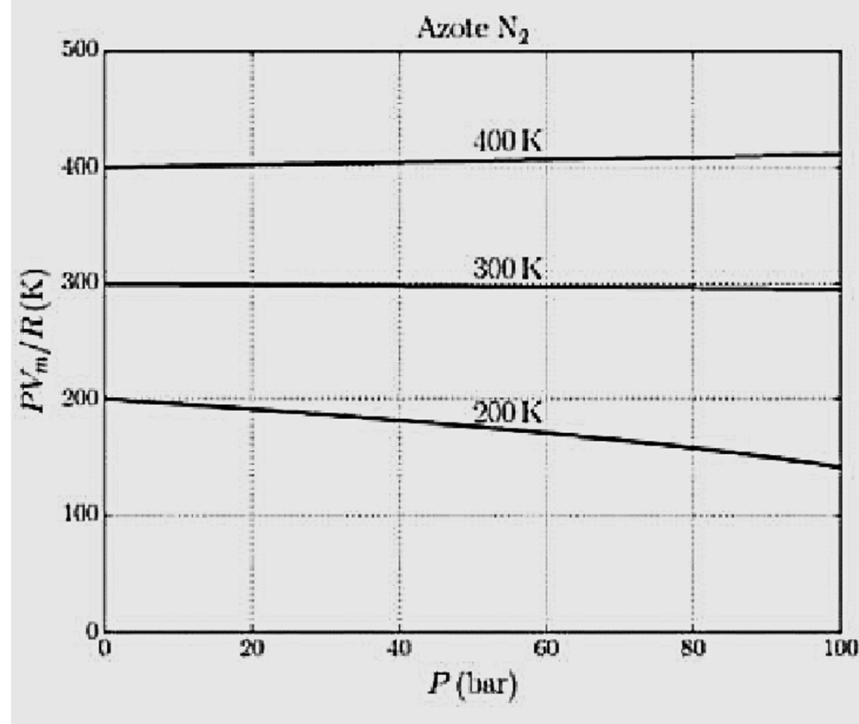
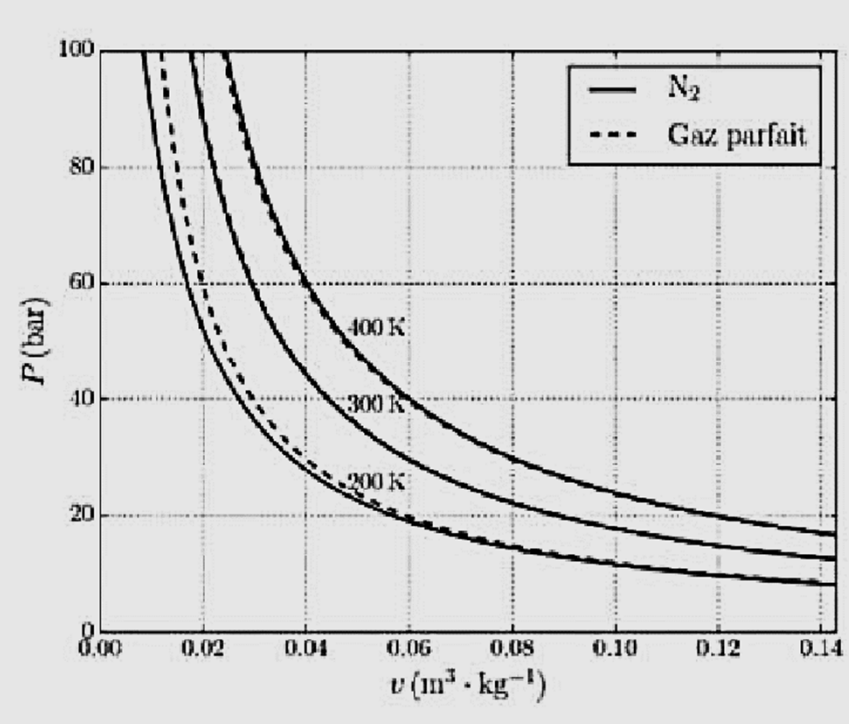


diagramme de Clapeyron : $P = f(v)$



Le comportement des gaz réels tend vers celui d'un gaz parfait aux basses pressions et à température élevée. À haute pression, ils s'en écartent.

Des modèles plus raffinés (HP)

Exemple du modèle de Van der Waals

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

b le **covolume**, en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, modélisant les interactions répulsives à courte distance ;
 $\frac{a \cdot n^2}{V^2}$ la **pression moléculaire** en Pa, modélisant les interactions attractives à moyenne distance (la pression réelle est inférieure à la pression idéale).

Modèle des phases condensées

Une phase condensée (solide ou liquide) se distingue fortement d'un gaz par les caractères suivants :

- Elle a une masse volumique beaucoup plus importante qu'un gaz (typiquement 1 000 fois plus grande).
- Son volume diminue très peu lorsque la pression augmente : elle est ***très peu compressible***.
- Son volume augmente très peu lorsque la température augmente : elle est ***très peu dilatable***.

Le modèle le plus simple est la ***phase condensée indilatable et incompressible*** dont le volume est une constante, indépendante de la température T et de la pression P .

Son ***équation d'état*** s'écrit :

$$V = n \cdot V_{m,0}$$

où $V_{m,0}$ est le volume molaire qui a une valeur constante, indépendante de T et P .

Application :

SF4 - Volumes molaire et massique d'une phase condensée

1. Exprimer le volume massique et le volume molaire en fonction de la masse volumique et de la masse molaire.
2. Faire les applications numériques pour l'eau et le fer.

Données pour le fer : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho(\text{Fe}) = 7800 \text{ kg.m}^{-3}$.

Coefficients thermoélastiques (HP)

On appelle **coefficient de dilatation isobare** α la variation relative du volume du système en fonction de la température, à pression constante

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ en K}^{-1}$$

On appelle **coefficient de compressibilité isotherme** χ_T la variation relative du volume du système en fonction de la pression, à température constante :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ en Pa}^{-1}$$

Pour une phase condensée idéale: $\alpha = \chi_T = 0$

Energie interne d'une phase condensée

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible ne dépend que de la température T :

$$U_m = U_m(T)$$

Le modèle de la phase condensée incompressible suit donc la **première loi de Joule**.

La capacité thermique molaire à volume constant est donc

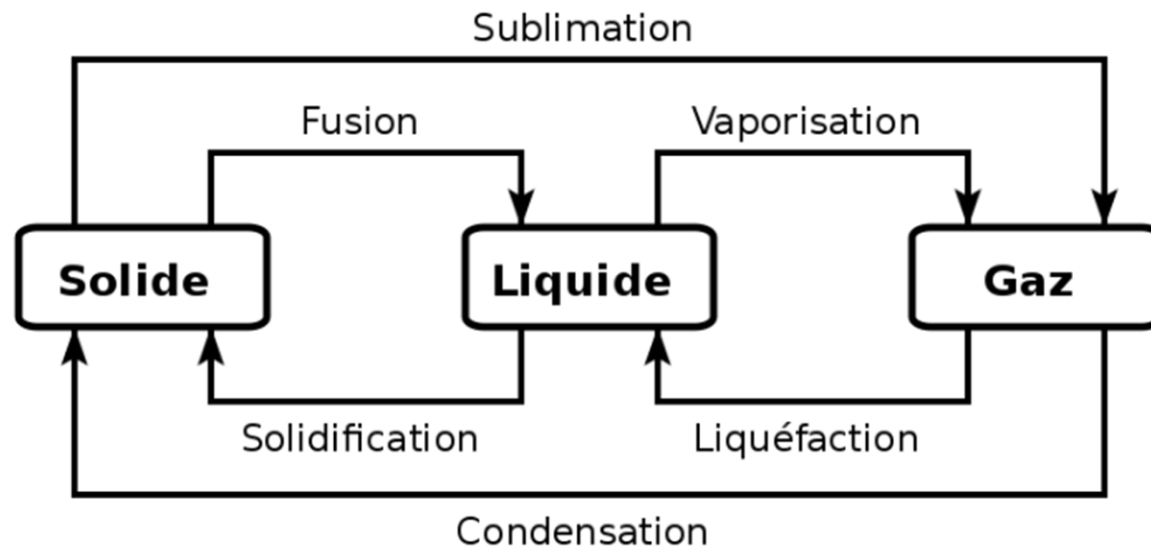
$$C_{V_m} = \frac{dU_m}{dT}$$

$$C_m(\text{eau}) \approx 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

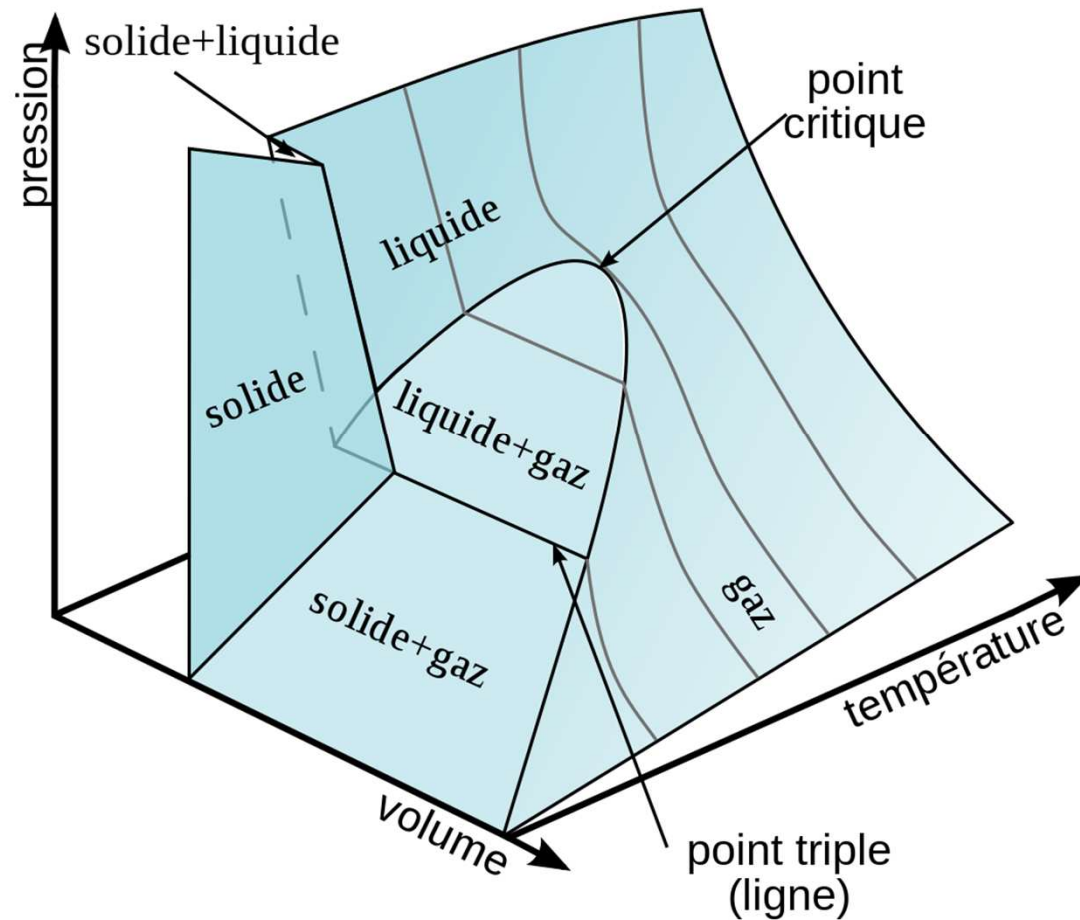
$$\rightarrow c(\text{eau}) = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Corps pur diphasé en équilibre

Un ***corps pur*** est constitué d'une seule espèce chimique. Dans le cas contraire, on parle de mélange.



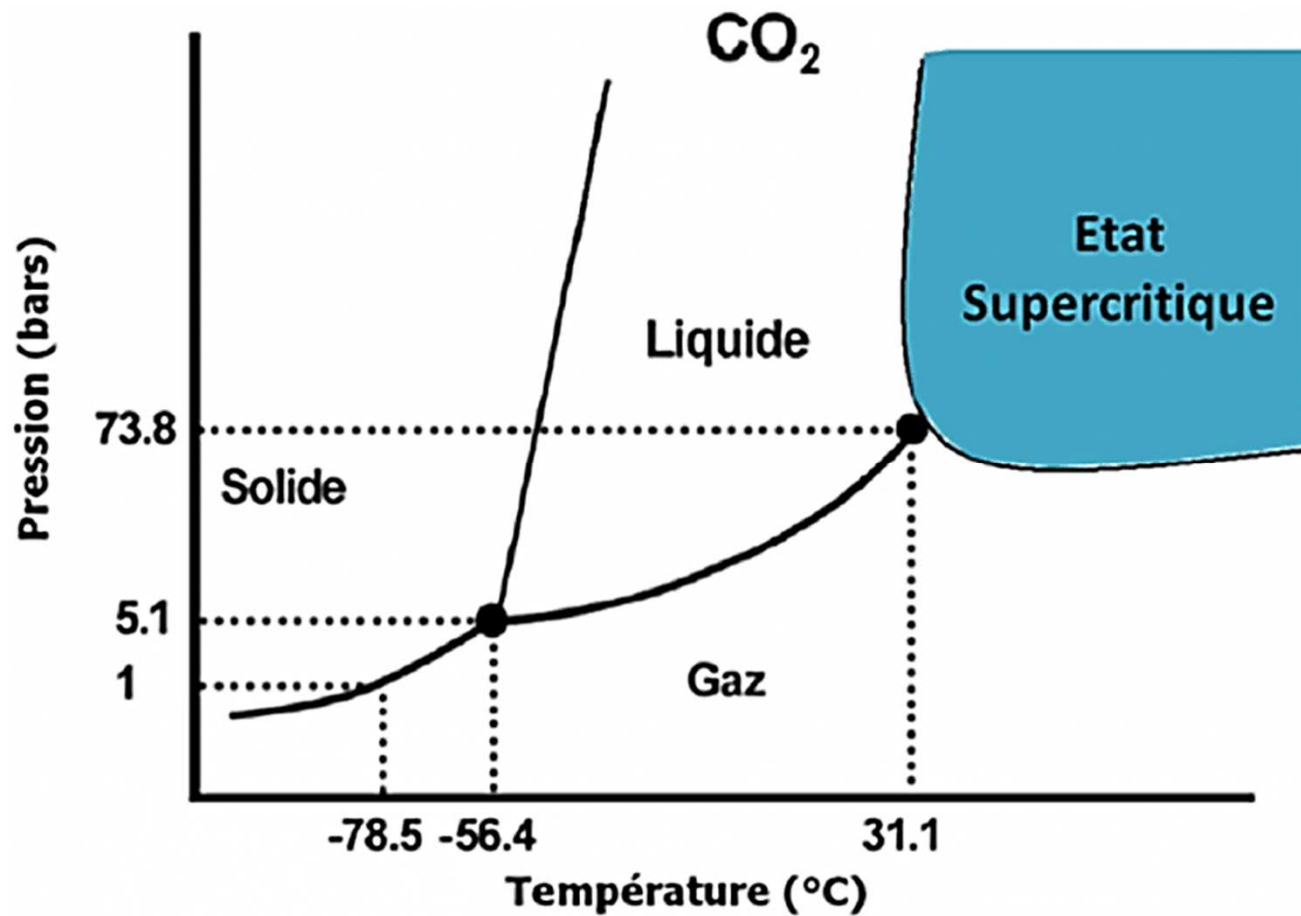
Utilisation de diagrammes thermodynamiques



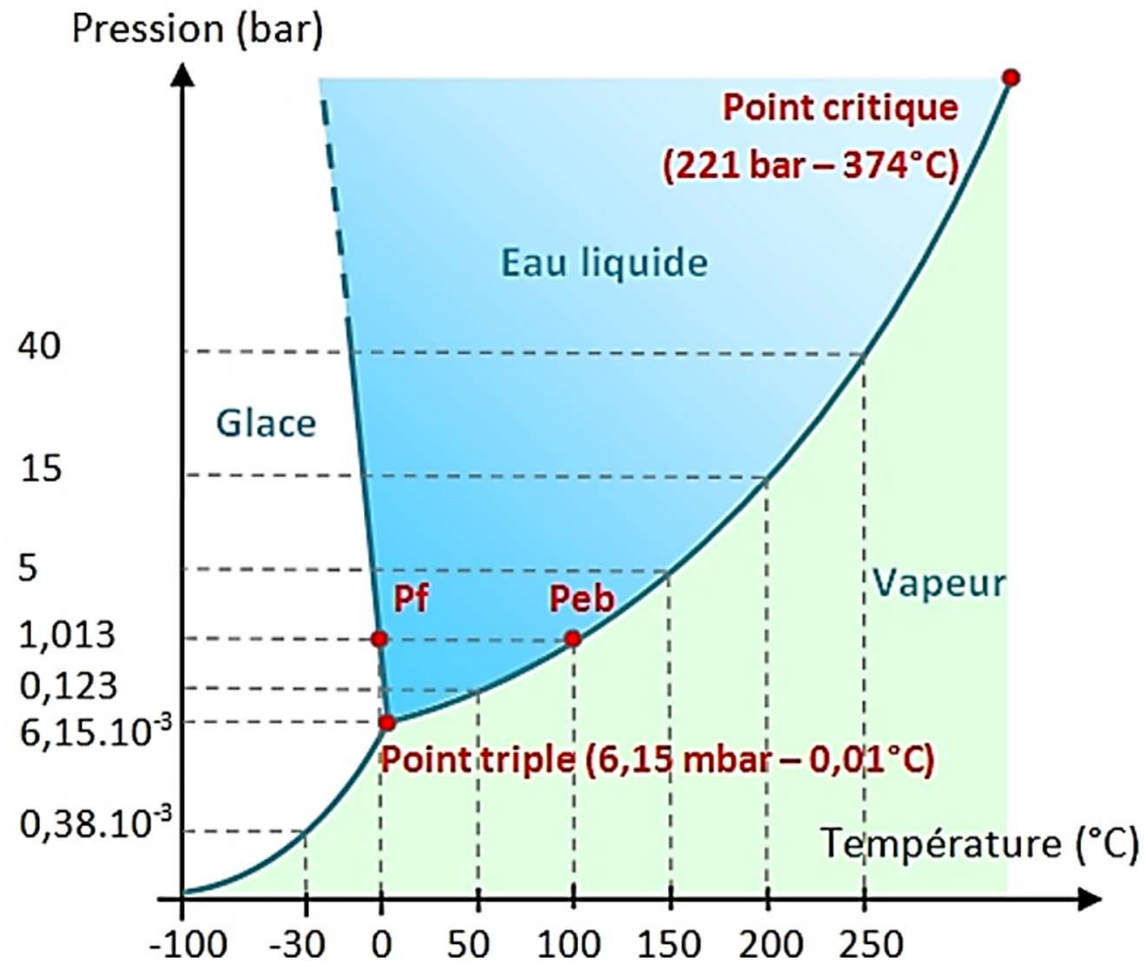
Equation d'état

$$f(T, P, V, n) = 0$$

Diagramme P-T



Cas particulier de l'eau



Savoir-faire 5 – Exploiter un diagramme p-T

On considère le diagramme p-T de l'eau ci-contre. Le reproduire grossièrement sur votre feuille pour répondre aux questions suivantes.

1. Compléter le diagramme avec chacune des phases solide, liquide, gaz, fluide supercritique ; indiquer le point triple et le point critique.
2. Quelle est l'unique température à laquelle peut avoir lieu à l'équilibre un changement d'état liquide-vapeur sous 10^5 Pa ? Ceci est-il en accord avec votre expérience quotidienne ?
3. Quelle est l'unique pression à laquelle peut avoir lieu à l'équilibre un changement d'état liquide-vapeur à 300 °C ?
4. On réalise l'expérience suivante : on chauffe de l'eau initialement à 20 °C et 1 bar dans une casserole, jusqu'à ébullition. Tracer l'évolution dans le diagramme p-T.
5. Même question pour l'expérience suivante : on place de l'eau initialement à 20 °C et 1 bar dans un congélateur à -18 °C, et on attend plusieurs heures.

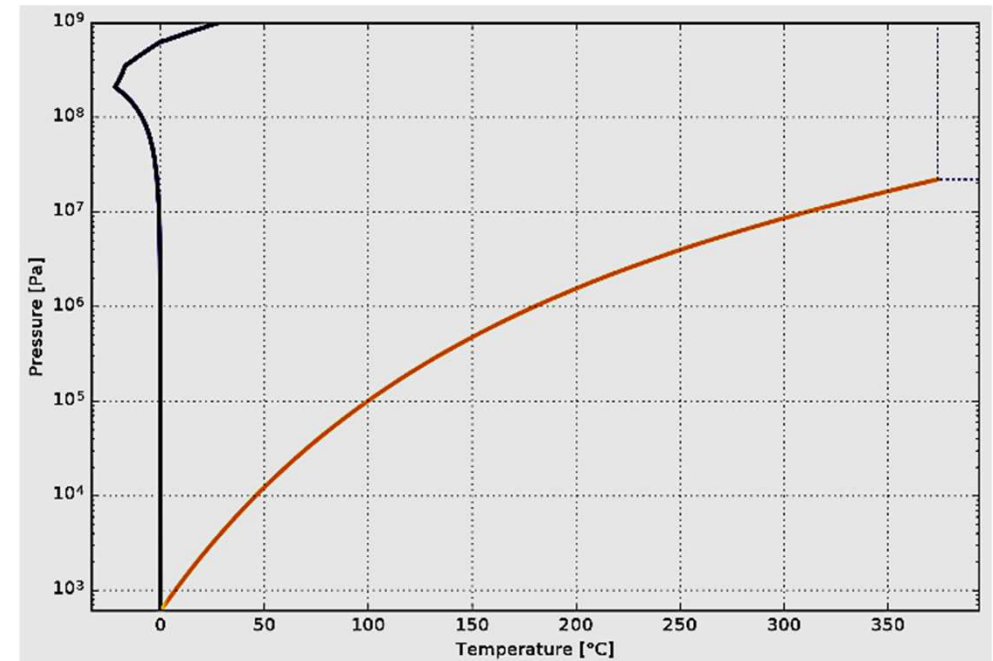
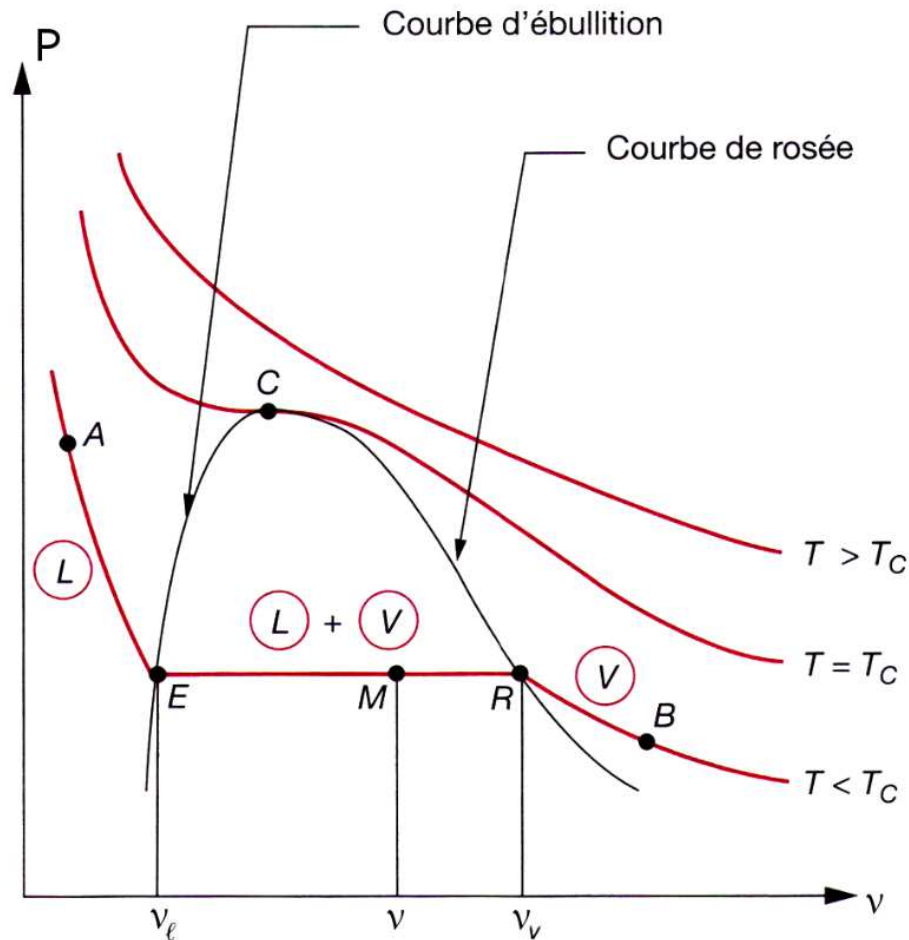


Diagramme de Clapeyron



Définition : Pression de vapeur saturante

La pression d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur à la température T , notée $P_S(T)$ est appelée **pression de vapeur saturante**.

Cette pression indépendante des proportions respectives des deux phases liquides et vapeur.

Savoir-faire 6 – Exploiter un diagramme de Clapeyron

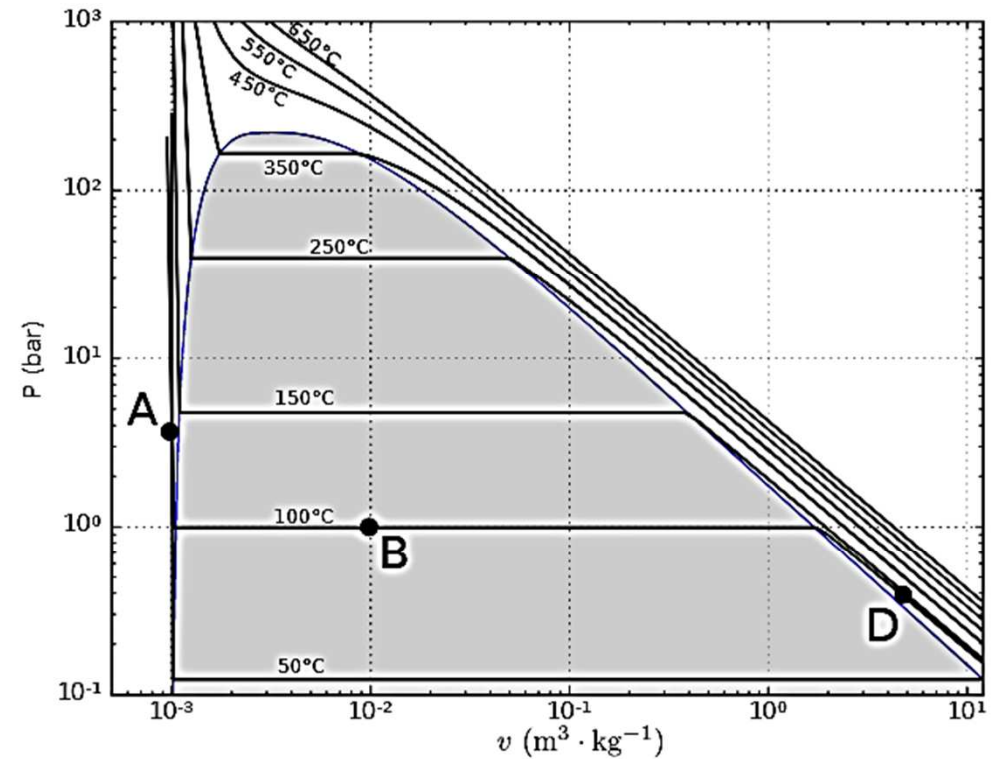
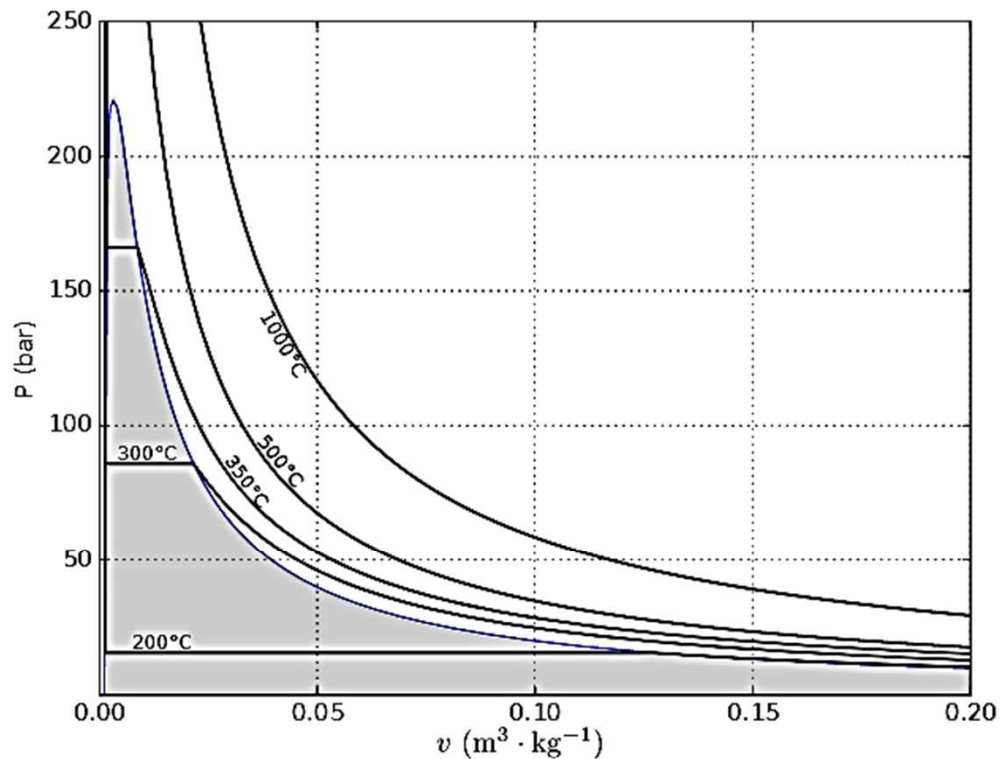
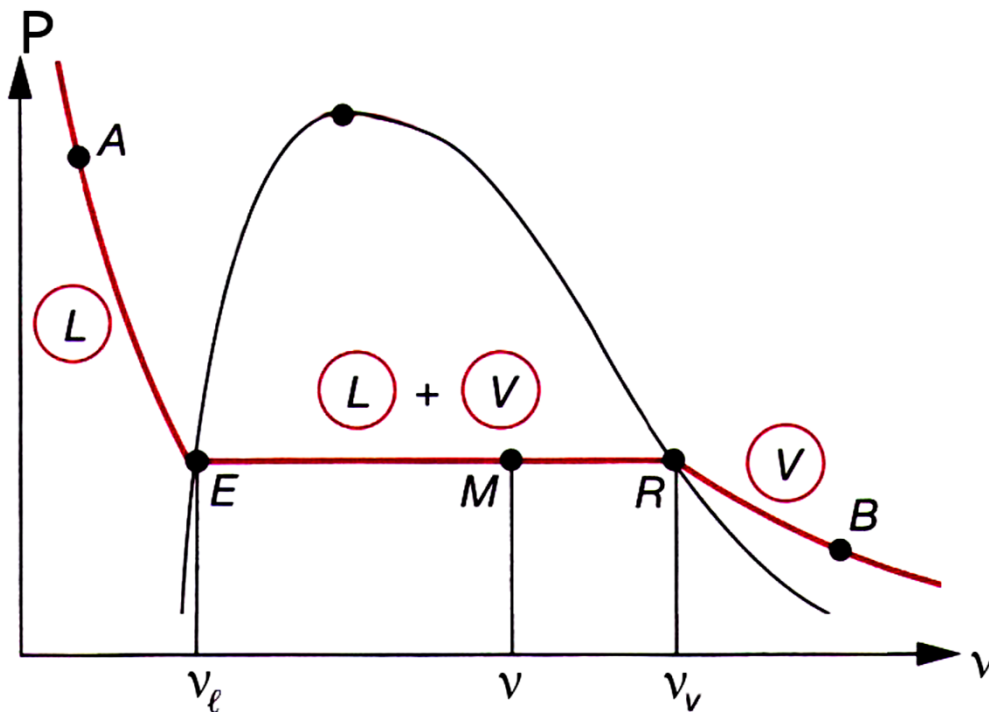


Diagramme de Clapeyron pour l'eau, à gauche échelle linéaire, à droite échelle log-log.

Etudier l'équilibre liquide/vapeur



Définition : Titres massiques

$$\text{titre massique en vapeur : } x_{(v)} = \frac{m_{(v)}}{m_{(l)} + m_{(v)}}$$

$$\text{titre massique en liquide : } x_{(l)} = \frac{m_{(l)}}{m_{(l)} + m_{(v)}}$$

Théorème des moments pour le diagramme de Clapeyron

$$x_{(l)} = \frac{MR}{ER} = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$$

$$x_{(v)} = \frac{EM}{ER} = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$

Savoir-faire 7 – Déterminer la composition d'un mélange liquide-vapeur

On place $m = 10$ g d'eau liquide dans une enceinte de volume $V = 10$ L initialement sous vide. Tout se passe au contact d'un thermostat à 100 °C. On donne le volume massique du liquide saturé à 100 °C $v_l = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, et celui de la vapeur saturée à 100 °C $v_v = 1,673 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Exprimer x_l et x_v dans l'état final en fonction de m , V , v_l et v_v .
2. Reprendre la question dans le cas où initialement $m = 1,0$ g.

