

Résumé de cours Thermodynamique TH1 Introduction à la thermodynamique

Thermodynamique classique : Etudie les systèmes à l'échelle macroscopique (échelle humaine) à partir de leurs propriétés extérieures, sans regarder la composition interne.

Thermodynamique statistique : Etudie les systèmes à l'échelle microscopique à partir du comportement des molécules qui le constituent.

Théorie cinétique des gaz : Fait le lien entre les aspects macroscopiques, donnés par les variables d'état, et microscopiques donnés par le mouvement individuel des molécules => Echelle mésoscopique (= intermédiaire).

Système ouvert : Système qui peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Système fermé : Système qui ne peut échanger que de l'énergie avec le milieu extérieur (pas de matière).

Système isolé : Système qui ne peut échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

Variable extensive : Grandeur proportionnelle à la quantité de matière du système. Grandeur additive.

Variable intensive : Grandeur qui n'est pas proportionnelle à la quantité de matière du système. Grandeur non additive, définie en tout point du système.

La pression P d'un fluide est la force par unité de surface que le fluide exerce sur une paroi suivant sa normale.

Elle dépend du nombre de chocs des particules sur les parois et de la vitesse des particules. Unité SI: Pascal (Pa)

Résultat expérimental : Tout système constitué de N molécules identiques enfermées dans un récipient immobile et isolé du milieu extérieur, tend vers un état d'équilibre interne où ses grandeurs Densité moléculaire (= nb de molécules par unité de volume), Pression, Température sont uniformes (identiques en tout point) et stationnaires (indépendantes du temps). Le système est homogène.

Un système est en équilibre thermodynamique s'il y a équilibre mécanique, chimique et thermique :

- équilibre interne : équilibre des différentes parties du système entre elles. Les variables d'état sont stationnaires et les variables d'état intensives (P, T, n*) sont uniformes.

- équilibre du système avec le milieu extérieur : Equilibre mécanique : $P = P_{\text{ext}}$ Equilibre thermique : $T = T_{\text{ext}}$
Equilibre chimique : pas de réaction chimique.

Equation d'état : Relation liant les variables d'état relatives à une phase du système.

Equation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ où R est la constante molaire des gaz parfaits.

Expérimentalement : Quand $P \rightarrow 0$, $PV_m \rightarrow \text{Cte}$ indépendante de la nature du gaz et proportionnelle à la température

$\forall \text{ gaz, } \lim_{P \rightarrow 0} (PV_m) = RT \text{ ou } \lim_{P \rightarrow 0} (PV) = nRT$

La température absolue T d'un corps est définie à partir de son équilibre thermique avec un gaz parfait quelconque, de pression P et de volume molaire V_m .

$$T = \frac{PV_m}{R} \text{ pour un gaz parfait.}$$

Energie interne U : fonction d'état extensive et additive.

$$U = E_{\text{c micro}} + E_{\text{p int}} \quad (U \text{ en Joule})$$

$E_{\text{c micro}}$ est l'énergie cinétique microscopique, d'agitation thermique,

$E_{\text{p int}}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre molécules.

U(P,V,T). Il existe pour un fluide quelconque une équation d'état $f(P,V,T)=0$ donc U(T,V).

Energie interne molaire (en J.mol⁻¹)

$$U_m = \frac{U}{n}$$

Energie interne massique (en J.kg⁻¹)

$$u = \frac{U}{m}$$

Capacité thermique (ou calorifique) à volume constant : (en J.K⁻¹)

Pour un système fermé quelconque, $C_v = \frac{dU}{dT}$ à Volume cst.

Capacité calorifique molaire à volume constant (J.mol⁻¹.K⁻¹)

$$C_{vm} = \frac{C_v}{n}$$

Capacité calorifique massique à volume constant (J.kg⁻¹.K⁻¹)

$$c_v = \frac{C_v}{m}$$

Résultat expérimental : L'énergie cinétique moyenne des atomes dans un gaz est proportionnelle à la température : C'est le phénomène d'agitation thermique.

La distribution des vitesses est :

- homogène : la distribution des vitesses est identique en tout point.

- isotrope : toutes les directions des vitesses sont équiprobables.

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

$\ell_{\max} \approx 10^{-10}$ m dans un liquide. $\ell \approx 10^{-7}$ m dans un gaz

Vitesse quadratique moyenne : $u^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$ où N est le nombre d'atomes du système.

Gaz parfait : Les dimensions des atomes sont faibles devant les distances qui les séparent, les atomes sont considérés comme ponctuels. Pas d'interaction à distance, uniquement des chocs contre les parois du récipient. On néglige le poids des atomes.

Gaz parfait monoatomique :

$\langle Ec \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ pour un atome d'un gaz parfait monoatomique, où k_B est la constante de Boltzmann.

Energie interne : $U = \frac{3}{2} nRT$

Capacité thermique à volume constant : $C_v = \frac{3}{2} nR$

Gaz parfait polyatomique Première loi de Joule $U = f(T)$

Exemple : gaz diatomique H_2 Pour $T < T_{\text{rotation}}$ où $T_{\text{rotation}} = 60$ K, $U = \frac{3}{2} nRT$ $C_v = \frac{3}{2} nR$

Pour $T_{\text{rotation}} < T < T_{\text{vibration}}$ où $T_{\text{vibration}} = 7000$ K, $U = \frac{5}{2} nRT$ $C_v = \frac{5}{2} nR$

pour $T > T_{\text{vibration}}$, $U = \frac{7}{2} nRT$ $C_v = \frac{7}{2} nR$

Pour un gaz parfait : $U(T)$ et $C_v = \frac{dU}{dT}$ donc $\Delta U = C_v \Delta T$ si C_v est indépendant de T

Phases condensées : solides et liquides L'énergie interne dépend à priori des variables d'état $U(P, V, T)$.
 $f(P, V, T) = 0$ donc $U(T, V)$.

Pour une phase condensée indilatable et incompressible, $V = \text{cste}$, donc $U(T)$ et $C_v = \frac{dU}{dT}$

donc $\Delta U = C_v \Delta T$ si C_v est indépendant de T

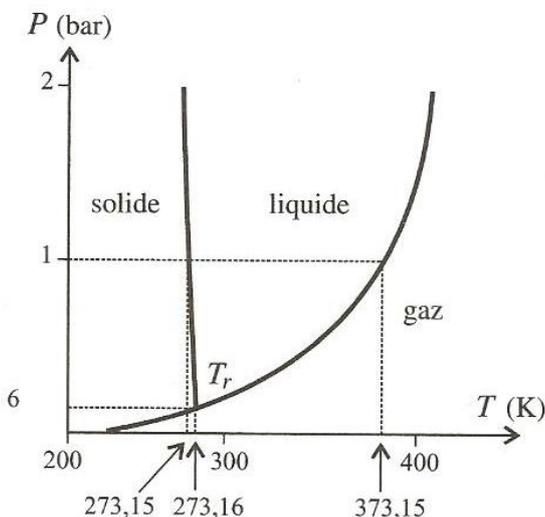
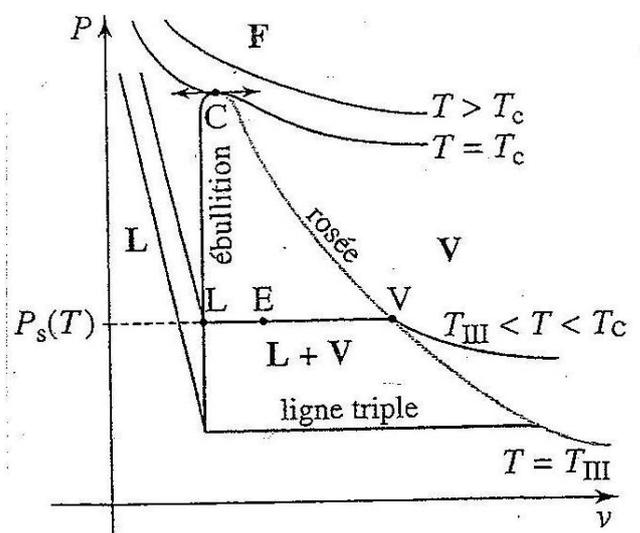


Figure 21.12 – Diagramme de phases de l'eau.

Diagramme de Clapeyron de l'équilibre liquide-vapeur



Pression de vapeur saturante : pression maximale que peut atteindre la vapeur à cette température.