

Thermodynamique

TH1 Description microscopique et macroscopique d'un système

I Systèmes thermodynamiques.....	2
1.) Définitions	2
2.) Les niveaux d'observation.....	2
II Variables d'état:	3
1.) Définition.....	3
2.) Equilibre thermodynamique	4
3.) Equation d'état	5
III Energie interne et capacité thermique	6
1.) Définitions	6
2.) Gaz parfait	7
3.) Les phases condensées : solides et liquides.	8
IV Corps pur diphasé en équilibre	9
1.) Diagramme (P,T)	9
2.) Diagramme de Clapeyron de l'équilibre liquide-vapeur	10
Conclusion : Application au stockage des fluides à la température ambiante T	12

But de la thermodynamique : Etudier les lois qui régissent les échanges d'énergie. Fait le lien entre les phénomènes thermiques (microscopiques) et les phénomènes dynamiques (macroscopiques).

Mouvement brownien: Ce phénomène a été découvert en 1827 par le botaniste Brown.

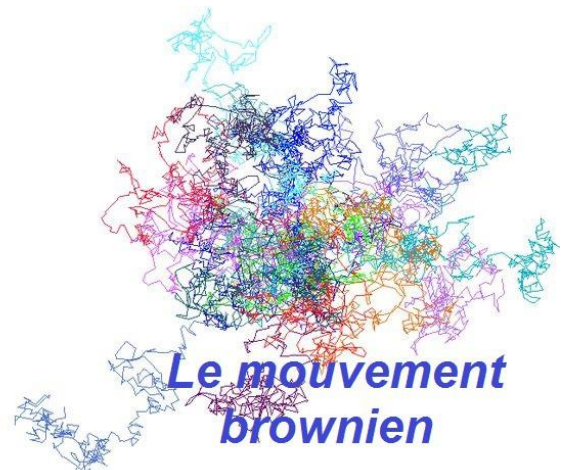
Quand on observe de très petites particules au sein d'un liquide ou d'un gaz, on voit qu'elles effectuent des mouvements incessants et aléatoires liés à l'agitation thermique.

Dans un solide, les particules vibrent autour de leur position d'équilibre.

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

$\ell \approx 10^{-10}$ m dans un liquide

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



I Systèmes thermodynamiques.

1.) Définitions

Système (auquel on s'intéresse) : portion de matière contenue à l'intérieur d'une surface fermée (réelle ou fictive) appelée surface de contrôle.

Milieu extérieur : Matière située à l'extérieur de cette surface.

Exemple :

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.

2.) Les niveaux d'observation

Thermodynamique classique : Etudie les systèmes à l'échelle macroscopique 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).

Masse volumique : $\mu = \frac{m}{V}$

II Variables d'état:

1.) Définition

Variable d'état : Grandeur physique dont la donnée définit l'état du système au niveau macroscopique.

Variables d'état indépendantes : Nombre de variables nécessaires et suffisantes pour décrire l'état du système.

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

$$P(M) = \frac{dF}{dS}$$

La pression est due au choc des particules sur les parois. Elle dépend du nombre de chocs et de la vitesse des particules. On parle de pression cinétique.

Unités : 1 bar = 10^5 Pa 1 atm = 101 325 Pa 1 torr = 133,32 Pa

Les pressions habituelles sont de l'ordre du bar.

La température est une grandeur qui tend à prendre même valeur pour tous les systèmes en contact thermique.

Echelle Celsius : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$

Grandeur additive : on peut la sommer sur les différentes parties d'un système.

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.

On juxtapose deux systèmes identiques de gaz homogène, et on retire la paroi.



Volume massique : $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\mu}$

Volume molaire : $V_m = \frac{V}{n}$

2.) Equilibre thermodynamique

Densité particulaire : $n^* = \frac{dN}{dV}$ Nombre de particules par unité de volume.

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 n^* , 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.

--	--	--

3.) Equation d'état

a) Définition

- Phase d'un système : partie homogène du système, telle que les paramètres intensifs aient même valeur en tout point : concentration, pression, température...
 - Système monophasé : système ne comportant qu'une seule phase.
 - Système polyphasé : système comportant plusieurs phases.
- Equation d'état : Relation liant les variables d'état relatives à une phase du système.

b) Cas du gaz parfait

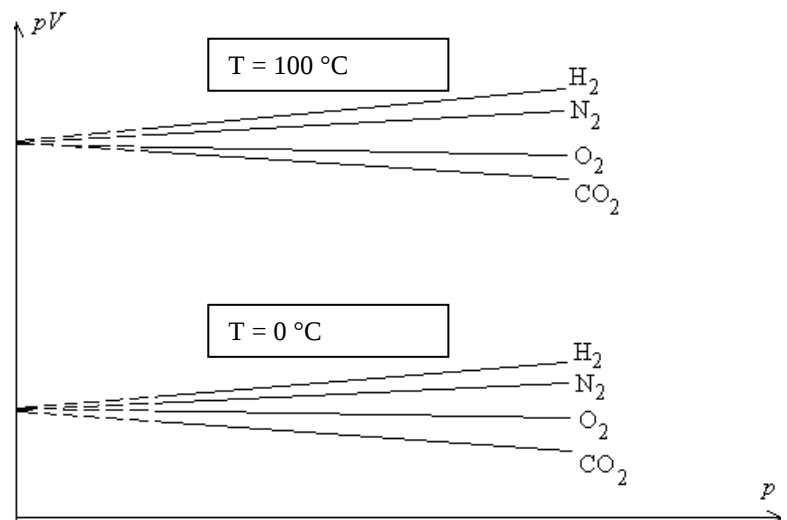
Equation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ où R est la constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exemple : Gaz dans les C.N.T.P (conditions normales de température et de pression).

$T = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$; $P = 1\text{atm} = 101325 \text{ Pa}$

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

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



Définition 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 .

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

Exemple : Pour O_2 : Gaz Parfait à $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{bar}$

Gaz de Van der Waals pour $P > 20\text{bars}$: $(P + n^2 \frac{a}{V^2}) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$ où a , b sont des constantes.

c) Phase condensée (= liquide ou solide)

L'équation d'état d'une phase condensée indilatable et incompressible est $V = \text{Constante}$.

III Energie interne et capacité thermique

1.) Définitions

Energie interne $U(T,V)$ U est une fonction d'état extensive et additive. $U = E_{\text{c}_{\text{micro}}} + E_{\text{p}_{\text{int}}}$

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

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

Energie interne molaire $U_m = \frac{U}{n}$ Energie interne massique $u = \frac{U}{m}$

Capacité thermique (ou calorifique) à volume constant :

Pour un système fermé quelconque, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Pour un système homogène, on lui associe les grandeurs intensives :

$$\text{Capacité calorifique molaire à volume constant} \quad C_{vm} = \frac{C_V}{n}$$

$$\text{Capacité calorifique massique à volume constant} \quad c_V = \frac{C_V}{m}$$

2.) Gaz parfait

a) Cas du gaz parfait monoatomique

Gaz monoatomique : constitué d'atomes du même type.

Gaz parfait : Les dimensions des particules (atomes ou molécules) sont faibles devant les distances qui les séparent, les particules sont considérées comme ponctuelles. Il n'y a pas d'interaction à distance, uniquement des chocs contre les parois du récipient. On néglige le poids des particules.

Résultat expérimental : L'énergie cinétique moyenne des particules dans un gaz est proportionnelle à la température (qu'on appelle température cinétique) : C'est le phénomène d'agitation thermique.

On suppose que la distribution des vitesses est :

- homogène : la distribution des vitesses est identique en tout point.
- isotrope : toutes les directions des vitesses sont équiprobables.

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

Pour un atome : $\langle Ec \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann

$$\text{d'où } u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Pour un gaz parfait monoatomique : Energie interne $U = \frac{3}{2} nRT$ Capacité thermique à V constant $C_v = \frac{3}{2} nR$

b) Gaz parfait polyatomique

Première loi de Joule $U = f(T)$

Exemple : gaz diatomique H_2

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

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

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

3.) Les phases condensées : solides et liquides.

L'énergie interne dépend à priori des variables d'état : $U(P, V, T)$.
 P , V et T sont liées par une équation d'état 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

Exemple : Eau liquide dans les conditions usuelles : $c_v = 4.18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

La calorie ($1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de 1 g d'eau.

IV Corps pur diphasé en équilibre

1.) Diagramme (P,T)

Un corps pur peut exister sous des états physiques différents :

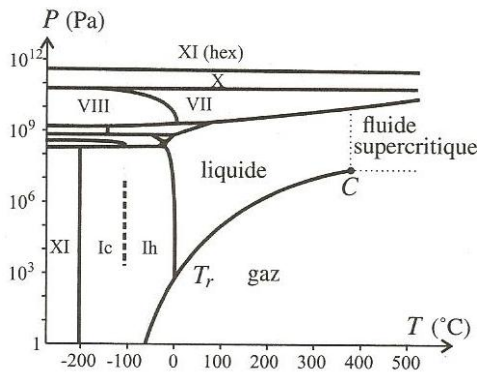
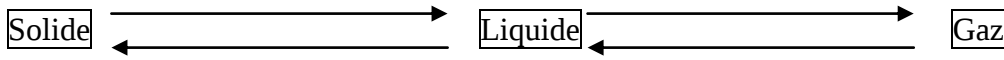


Figure 21.10 – Diagramme de phases (P, T) de l'eau. Chaque chiffre romain correspond à une variété allotropique de la glace.

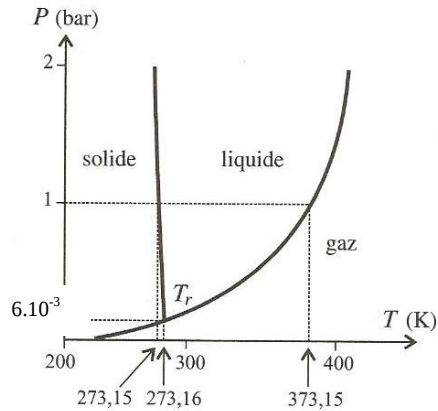


Figure 21.12 – Diagramme de phases de l'eau.

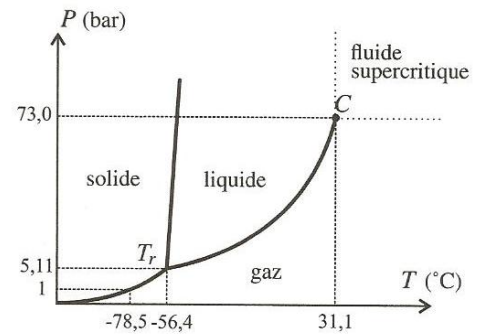


Figure 21.13 – Diagramme de phases du dioxyde de carbone.

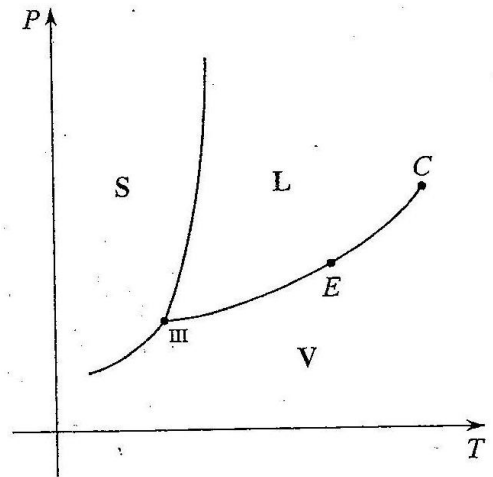
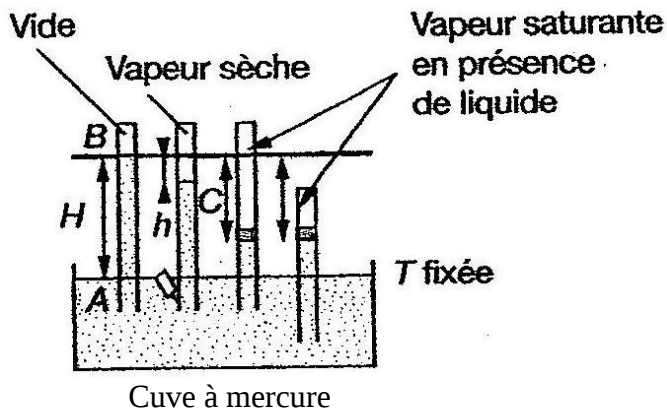
Un corps pur à l'équilibre entre deux phases I et II (= système diphasé) est à la pression d'équilibre $P_{I-II}(T)$.

$$m = m_I + m_{II} \text{ et } n = n_I + n_{II}$$

Titres molaires (ou massiques) : $x_I = \frac{n_I}{n} = \frac{m_I}{m}$ et $x_{II} = \frac{n_{II}}{n} = \frac{m_{II}}{m}$

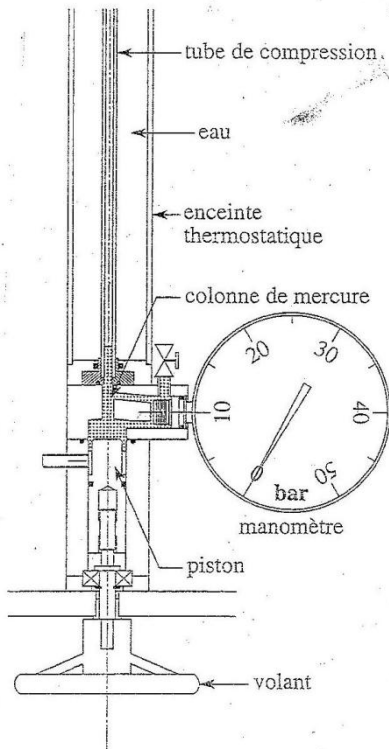
Pour décrire totalement un système diphasé, il faut connaître T (ou P), n (ou m), x_I (ou x_{II}).

Expérience de vaporisation de l'éther : équilibre liquide-vapeur

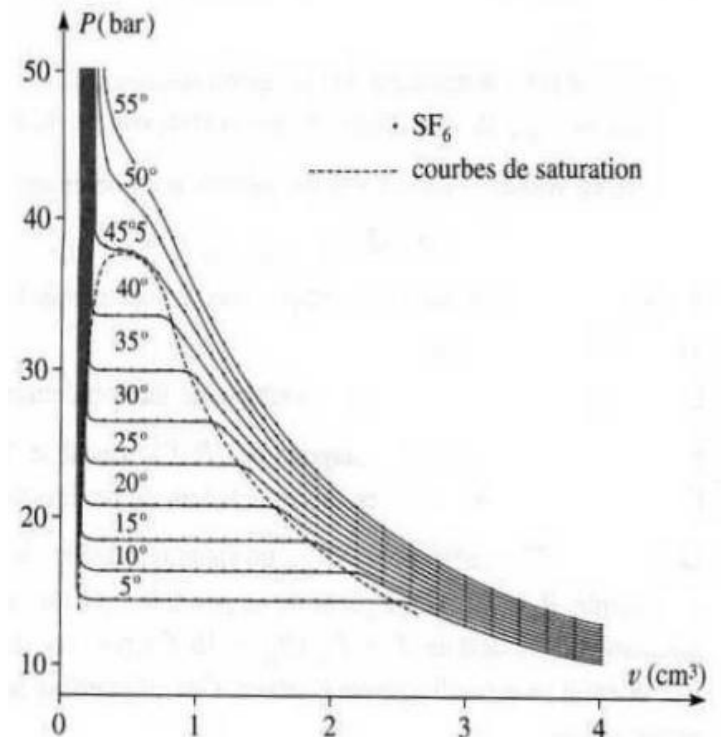


Pression de vapeur saturante P_{sat} : pression maximale que peut atteindre la vapeur à cette température.

2.) Diagramme de Clapeyron de l'équilibre liquide-vapeur



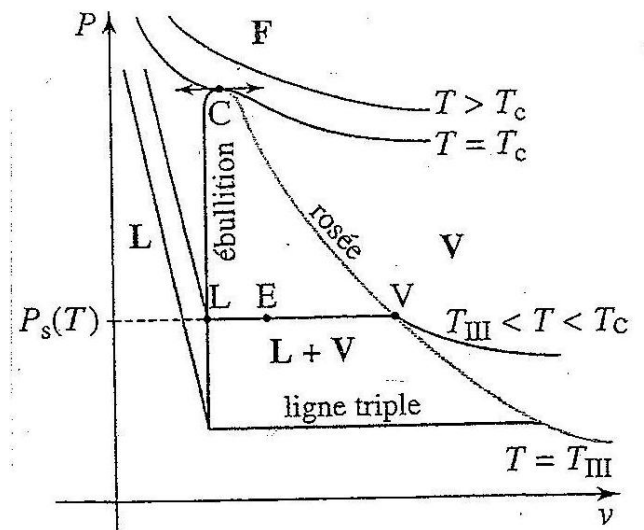
Vue détaillée du dispositif de compression et de l'enceinte thermostatique.



Courbe de rosée = ensemble des points V_1 correspondant à l'apparition de la première goutte de liquide lors de la compression isotherme d'un gaz.

Courbe d'ébullition = ensemble des points L_1 correspondant à l'apparition de la première bulle de vapeur lors de la détente isotherme d'un gaz.

Courbes de saturation = {courbes de rosée et d'ébullition}



Système diphasé au point E : mélange liquide-gaz à la pression d'équilibre $P_{\text{sat}}(T)$.

$$m = m_\ell + m_g \text{ et } n = n_\ell + n_g$$

Titres molaires (ou massiques) : $x_\ell = \frac{n_\ell}{n} = \frac{m_\ell}{m}$ et $x_g = \frac{n_g}{n} = \frac{m_g}{m}$

Théorème des moments : $x_\ell = \frac{v_g - v}{v_g - v_\ell} = \frac{\overline{EV_1}}{\overline{L_1V_1}}$ et $x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{\overline{L_1E}}{\overline{L_1V_1}}$

Conclusion : Application au stockage des fluides à la température ambiante T

- Si $T > T_c$, la bouteille de gaz contient alors un fluide supercritique sous pression élevée.

Exemples : N_2 $T_c = -147^\circ C$. H_2 $T_c = -240^\circ C$.

- Si $T < T_c$, on stocke les fluides sous pression élevée, sous forme de mélange L=V pour gagner en encombrement.

Exemples : NH_3 $T_c = 132^\circ C$. Cl_2 $T_c = 144^\circ C$.

