

ThermodynamiqueTH1 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).

Moteur à explosion (essence / diesel)

Refrigerateur - pompe à chaleur

Thermique $\rightarrow$ chaleur

Machine à vapeur $\rightarrow$ centrale thermique (et nucléaire)

Dynamique $\rightarrow$ mouvement

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 : {air contenu ds 1 ballon} / air extérieur.

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

{eau contenue ds 1 casserole}

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

{eau contenue ds 1 cocotte minute}

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

{eau contenue dans 1 thermos}

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.

échelle humaine

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

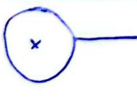
~~Thermique~~ $\rightarrow$ chaleur ~~Dynamique~~ $\rightarrow$ mouvement
~~Machine à vapeur~~ $\rightarrow$ centrales thermiques (et nucléaires)
 ex: {3g d'eau (g)}

Pour chaque molécule d'eau, donner la position et la vitesse. 6 données/molécule
 $M(H_2O) = 2 + 16 = 18 \text{ g/mol} \rightarrow n = \frac{3}{18} = \frac{1}{6} \text{ mol}$

$N = n \cdot N_A = \frac{1}{6} \times 6 \cdot 10^{23} = 10^{23} \text{ molécules} \Rightarrow 6 \cdot 10^{23} \text{ données à t instant.}$

~~X~~ **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 $\Rightarrow$ Echelle mésoscopique (=intermédiaire).

Masse volumique : $\mu = \frac{m}{V}$ à l'échelle macro.

 Volume élémentaire dV contenant une masse dm .

$$\mu(r) = \frac{dm}{dV}$$

échelle mésoscopique
 ls contient au moins 10^6 molécules.

à l'échelle microscopique, $\mu = 0$ si $\mu \rightarrow +\infty$

II Variables d'état:

1.) Définition

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

ex: Pression, Température, Volume, nb de moles, masse, masse volumique.

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

Dépend du système et de l'expérience.

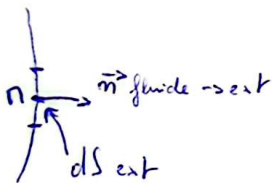
ex de variables liées: $\mu = \frac{m}{V}$, $PV = nRT$

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

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

Fluide : gaz ou liquide

Prend la forme du récipient.



$$d\vec{F}_{\text{fluide} \rightarrow \text{paroi}} = P(n) dS \vec{n}_{\text{fluide} \rightarrow \text{ext}}$$

$$P(n) = \frac{\|\vec{dF}\|}{dS} \text{ } \text{Pa}$$

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

Système en contact thermique : la paroi qui les sépare n'est pas calorifugée ou athermane (elle est donc diathermane) + +
vac

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

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

X **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.

m, n	m, n
P, V, T	P, V, T

E I



$2m, 2n$
$P, 2V, T$

E F

extensives: m, n, V

intensives: P, T

Volume massique : $\nu = \frac{V}{m} = \frac{1}{\mu}$ intensive.

$$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Volume molaire : $V_m = \frac{V}{n}$ intensive $V_m = \frac{V}{n} = \frac{m}{n} \cdot \frac{1}{\mu} = \mu \nu$

$$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.) Equilibre thermodynamique

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

m^{-3}

échelle microscopique
(cible du système
n'est pas homogène)

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 : $P = P_{ext}$

Equilibre thermique : $T = T_{ext}$

Equilibre chimique : Pas de réaction.

Syst: {paroi mobile} Ref terrestre
de surface S. galiléen

Forces: $\vec{P}$, $\vec{R}_N$, $\vec{R}_T$ = frottements

$\vec{F}_{gaz1 \rightarrow paroi}$, $\vec{F}_{gaz2 \rightarrow paroi}$
 $\vec{F}_1$ $\vec{F}_2$

LFO : $m \vec{a} = \vec{P} + \vec{R}_N + \vec{R}_T + \vec{F}_1 + \vec{F}_2$

$$\vec{F}_1 = \int P_1 dS \vec{u}_{1 \rightarrow 2} = P_1 \vec{u}_{1 \rightarrow 2} \int dS$$

$$= P_1 \vec{u}_{1 \rightarrow 2} S$$

$$\vec{F}_2 = \int P_2 dS (-\vec{u}_{1 \rightarrow 2}) = -P_2 \vec{u}_{1 \rightarrow 2} \int dS$$

$$= -P_2 \vec{u}_{1 \rightarrow 2} S$$

Paroi uniquement en translation.

on projette la LFO sur $\vec{u}_{1 \rightarrow 2}$.

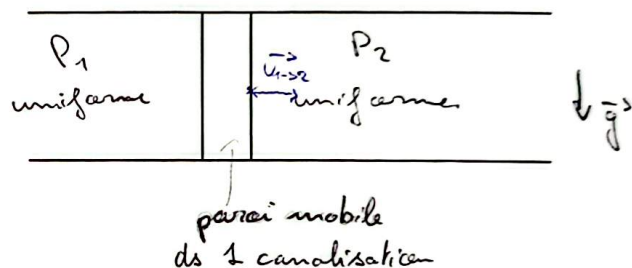
$$m a = F_{frottement} + F_1 + F_2 \quad (\text{valeurs algébriques})$$

à l'équilibre :

$$F_{frott} + P_1 S - P_2 S = 0$$

en l'absence de frottements,

$$P_1 = P_2$$



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. ex : eau + huile
- Equation d'état** : Relation liant les variables d'état relatives à une phase du système.

eq d'état d'1 gaz quelconque :

$$f(P, V, T) = 0 \Rightarrow P = g(V, T) \text{ ou } V = h(P, T)$$

$f, g, h, \dots$ inconnues

$$\text{ou } T = j(P, V)$$

et fonctions de 2 variables. pour 1 système. (n constant)

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).

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

$$PV = nRT \Rightarrow P \frac{V}{n} = RT \Rightarrow \boxed{P V_m = RT} \rightarrow V_m = \frac{RT}{P}$$

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{n V_m} = \frac{N_A}{V_m} \quad n^* = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$= \frac{8,314 \times 273,15}{101325}$$

$$\approx 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$= 22,4 \text{ L/mol}$$

$$\text{à } 20^\circ\text{C} \rightarrow V_m = 24 \text{ L/mol.}$$

$$\mu = \frac{m}{V} = \frac{n M}{n V_m} = \boxed{\frac{M}{V_m} = \mu} \quad \begin{array}{l} \text{Air : } M = 29 \text{ g.mol}^{-1} \\ \mu = 1,29 \text{ kg.m}^{-3} \end{array}$$

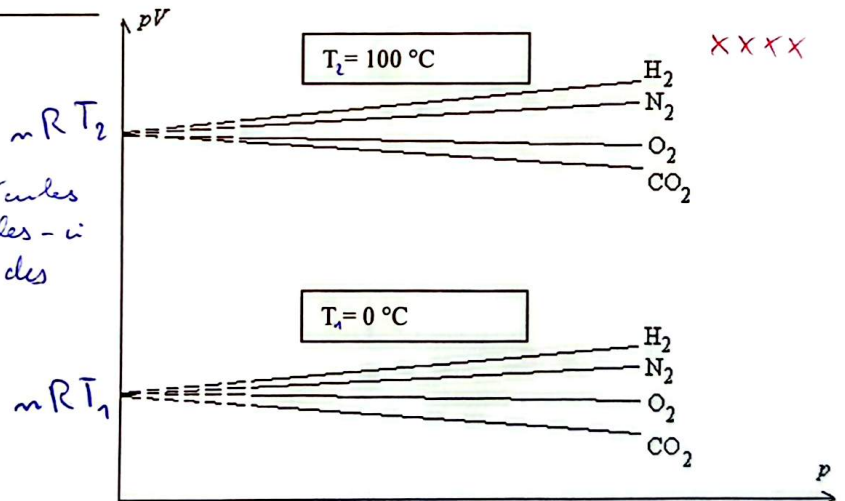
Expérimentalement : Quand $P \rightarrow 0$, $PV_m \rightarrow \text{Cte}$ indépendante de la nature du gaz et proportionnelle à la température

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

tout gaz $\approx$ gaz parfait à

basse pression.

Pas d'interactions entre molécules puisque les distances entre elles - i sont grandes devant la taille des molec.



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 .

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

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.

approximatives.

c) Phase condensée (= liquide ou solide)

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

$$f(P, V, T) = 0 \Rightarrow V = g(P, T) \quad \begin{cases} \text{peu dilatable: } V \text{ augmente peu quand } T \nearrow \\ \text{peu compressible: } V \text{ diminue peu quand } P \nearrow \end{cases}$$

ex: eau liquide: $\rho = 18 \text{ g/mol}$

$$\mu = 1 \text{ kg L}^{-1} = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

• Volume molaire

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V \cdot m}{n \cdot m} = \frac{m}{n} \times \frac{1}{\mu} = \rho \cdot \frac{1}{\mu} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

• Densité molaire

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{n V_m} = N_A \cdot \frac{\mu}{\rho} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1}{18} \cdot 10^6 = \frac{1}{3} \cdot 10^{29} = 3,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

III Energie interne et capacité thermique

1.) Définitions

Energie interne $U(T, V)$ $\rightarrow$ U est une fonction d'état extensive et additive. $U = E_{\text{micro}} + E_{\text{int}}$ E_{micro} est l'énergie cinétique microscopique, d'agitation thermique, E_{int} est l'énergie potentielle d'interaction entre molécules.

Energie interne molaire

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{U_{\text{extensive}}}{n_{\text{ext}}}$$

Energie interne massique

$$u = \frac{U}{m} = \frac{U_{\text{extensive}}}{m_{\text{ext}}}$$

 U fonction des variables d'état syst fermé $U(P, V, T)$

$$\text{or } f(P, V, T) = 0 \Rightarrow P = g(V, T) \Rightarrow U(V, T) \text{ ou } U(P, V) \text{ ou } U(P, T)$$

 U extensive donc proportionnelle à la quantité de mat. du système. U additive, on peut la sommer sur les différentes parties du système.

$$\text{cf } n \ll 3 \quad U(V, T) \quad T \rightarrow T + dT \quad V \rightarrow V + dV$$

Différentielle de U

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Transf. à V est $dV = 0$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\Rightarrow \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$