

## 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 : m, n, V

Variable intensive : Grandeur qui n'est pas proportionnelle à la quantité de matière du système. Grandeur non additive, définie en tout point du système : P, T.

Pression P d'un fluide (en Pascal (Pa)) : force par unité de surface que le fluide exerce sur une paroi suivant sa normale. dépend du nombre de chocs des particules sur les parois et de la vitesse des particules.  $P(M) = \frac{dF}{dS}$

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

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  $V_m$ .  $T = \frac{PV_m}{R}$  pour un gaz parfait (absence d'interactions entre molécules).

Energie interne U(T,V) : fonction d'état extensive et additive. (U en Joule)

$$U = E_{\text{c micro}} + E_{\text{p int}}$$

$E_{\text{c micro}}(T)$  est l'énergie cinétique microscopique, d'agitation thermique,

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

Energie interne molaire (en J.mol<sup>-1</sup>)

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

Energie interne massique (en J.kg<sup>-1</sup>)

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

Capacité thermique (ou calorifique) à volume constant : (en J.K<sup>-1</sup>) pour un système fermé quelconque,  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Capacité molaire (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$$C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$$

Capacité massique (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

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  $\ell$  : 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

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 particules sont faibles devant les distances qui les séparent, les particules sont considérées comme ponctuelles. Pas d'interaction à distance, uniquement des chocs contre les parois du récipient. On néglige le poids des particules.

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  $T < T_{\text{rotation}}$ ,  $U = \frac{3}{2} nRT$   $C_v = \frac{3}{2} nR$  Pour  $T_{\text{rotation}} < T < T_{\text{vibration}}$ ,  $U = \frac{5}{2} nRT$   $C_v = \frac{5}{2} nR$   
 Pour  $T > T_{\text{vibration}}$ ,  $U = \frac{7}{2} nRT$   $C_v = \frac{7}{2} nR$

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

| Modèle                       | Equation d'état   | Energie interne | Capacité thermique à volume constant                                |
|------------------------------|-------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|
| Fluide quelconque (gaz réel) | $f(P, V, T) = 0$  | $U(T, V)$       | $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$              |
| Gaz parfait                  | $PV = nRT$        | $U(T)$          | $dU = C_v dT$ Si $C_v$ indépendant de T : $\Delta U = C_v \Delta T$ |
| Solide et liquide            | $V = \text{Cste}$ | $U(T)$          | $dU \approx C dT$ Si C indep. de T, $\Delta U \approx C \Delta T$   |

Diagramme des phases de l'eau

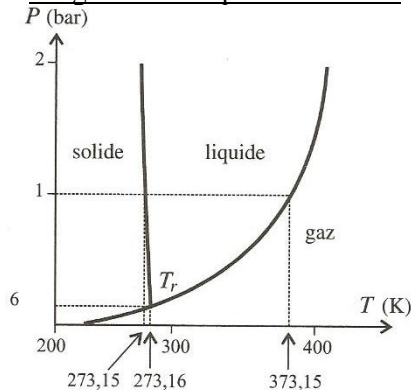
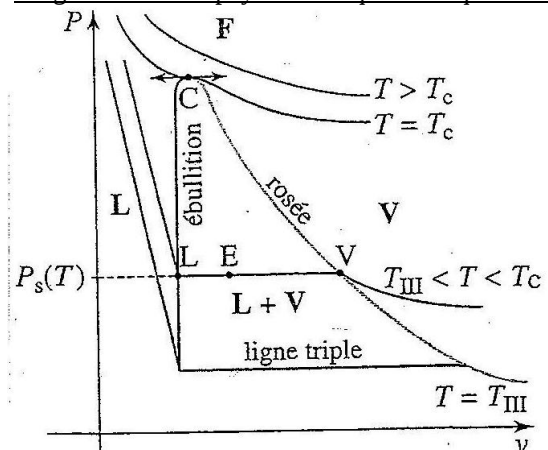


Diagramme de Clapeyron de l'équilibre liquide-vapeur



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

Système diphasé au point E : mélange liquide-gaz à la pression d'équilibre  $P_{\text{sat}}(T)$ .  $m = m_\ell + m_g$  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  $x_g = \frac{v - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{\overline{L_1E}}{\overline{L_1V_1}}$