

Thermodynamique

CHAPITRE 1

Description macroscopique d'un système thermodynamique à l'équilibre

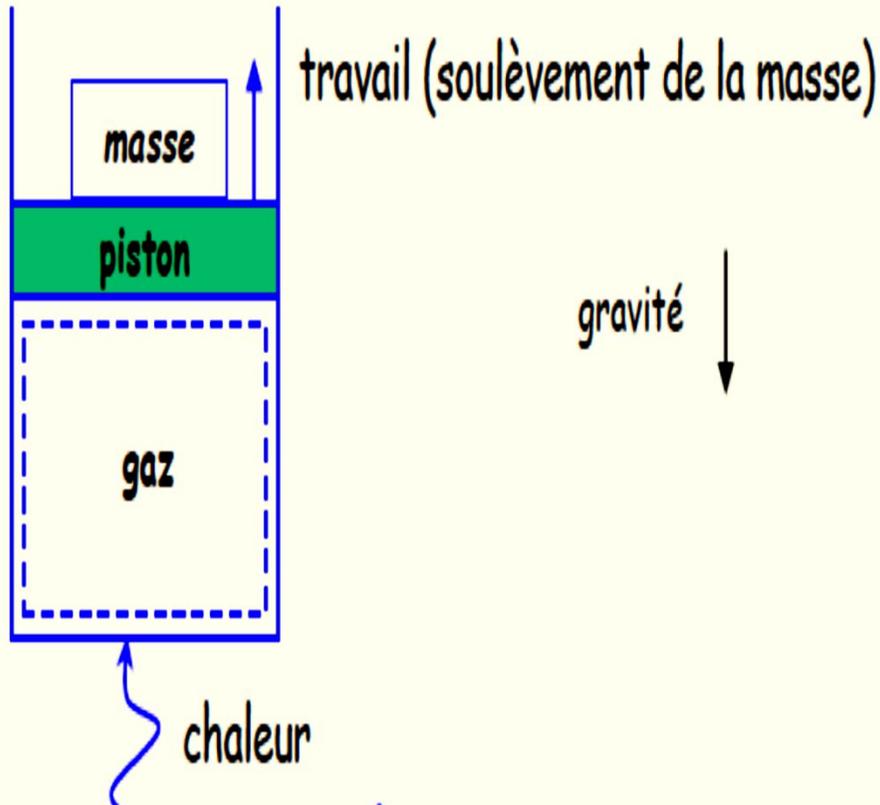
Dr N'CHO Janvier Sylvestre

Introduction

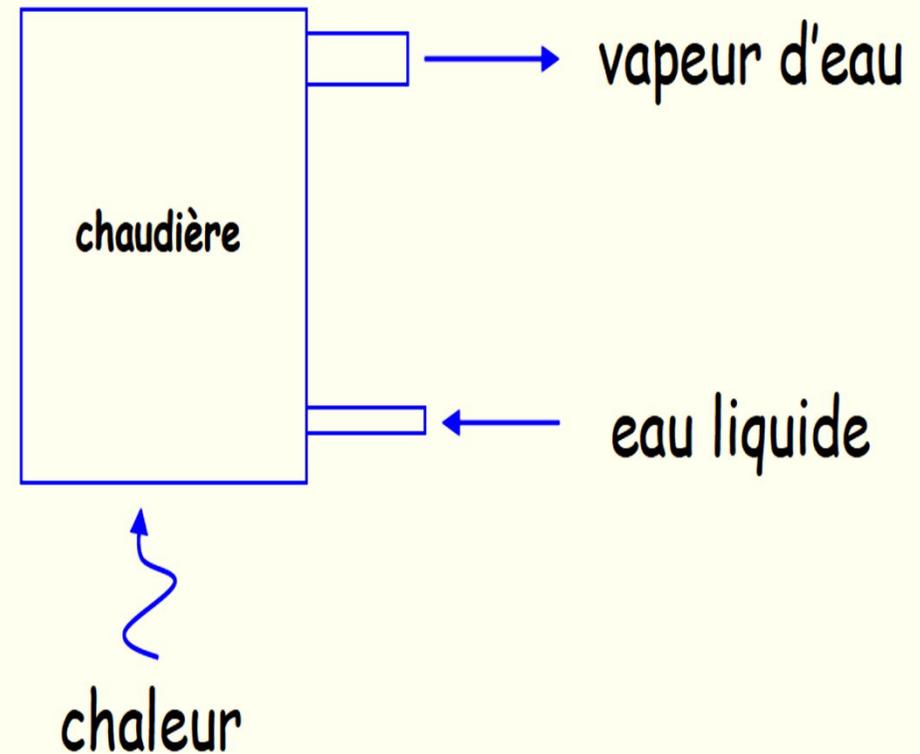
- ❑ Thermodynamique : **Thermo=chaleur + Dynamis=mouvement**
- ❑ Une **science** pour décrire les processus de **transformation** de l'énergie et de changement de propriétés de la matière.
- ❑ Un **outil** d'ingénierie pour étudier les performances des systèmes impliquant une production et la **transformation de l'énergie**.

Exemples (1)

Piston & cylindre



Chaudière



Exemples (2)

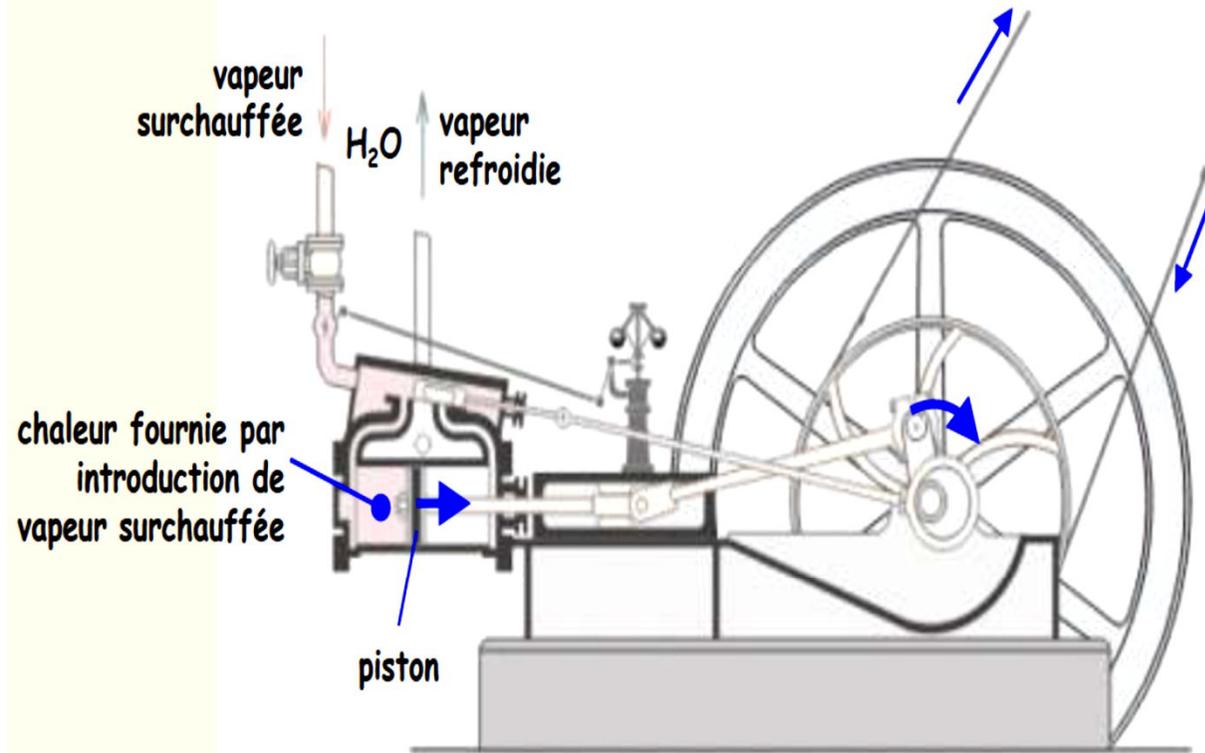
Eclairs



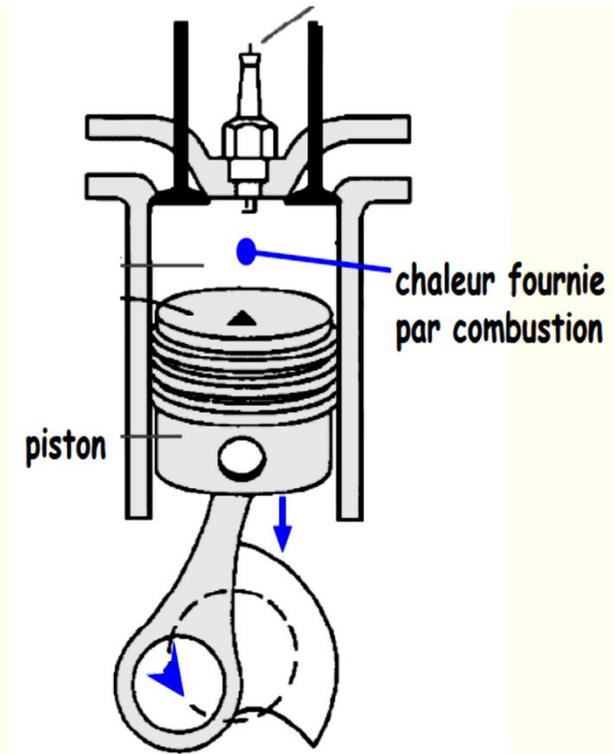
Les éclairs sont une manifestation de l'énergie électrostatique : une décharge convertit cette forme d'énergie potentielle en lumière et en chaleur

Exemples (3)

Moteurs à piston



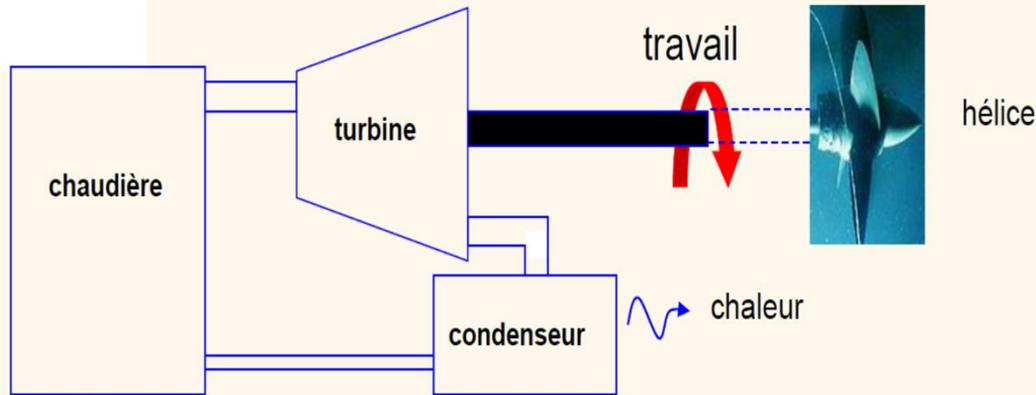
moteur à vapeur



moteur à essence

Exemples (4)

Propulsion navale nucléaire



Les bâtiments à propulsion nucléaire utilisent un ou plusieurs réacteurs nucléaires. La chaleur produite est transmise à un fluide caloporteur utilisé pour générer de la vapeur d'eau actionnant : des turbines couplées aux hélices de propulsion (propulsion à vapeur)



Exemples (5)

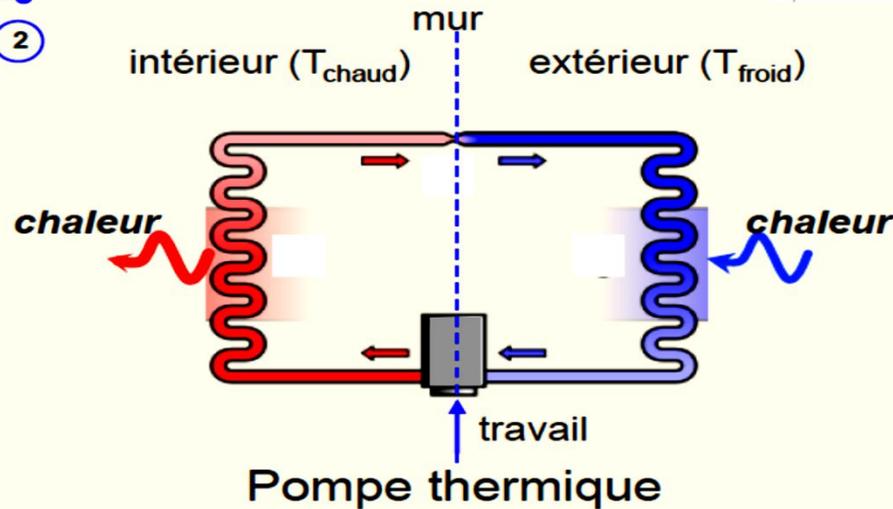
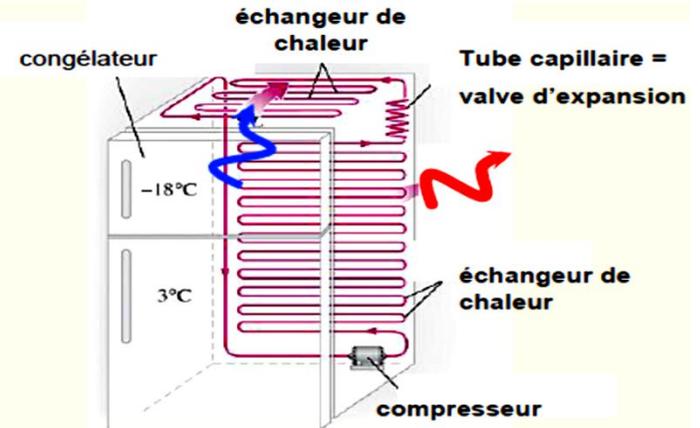
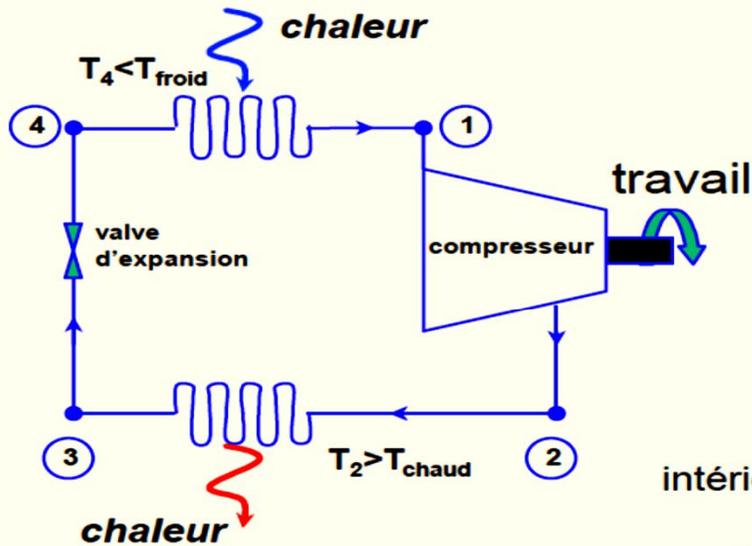
Énergie potentielle vs énergie cinétique



Au cours d'un plongeon, l'énergie potentielle du plongeur est convertie en énergie cinétique et finalement en chaleur.

Exemples (6)

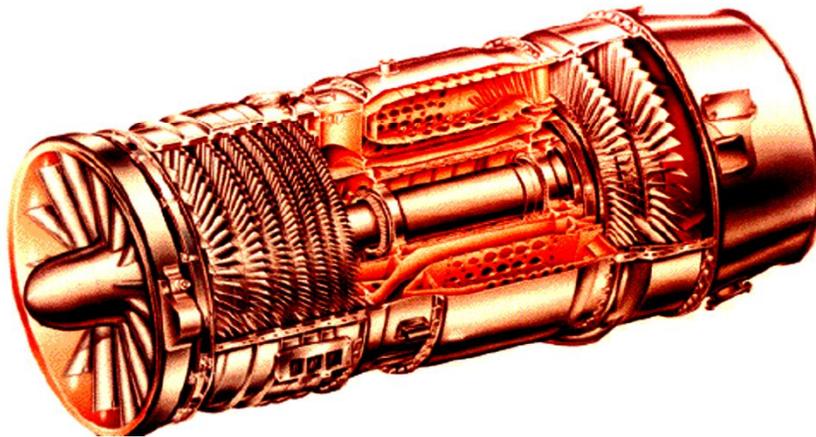
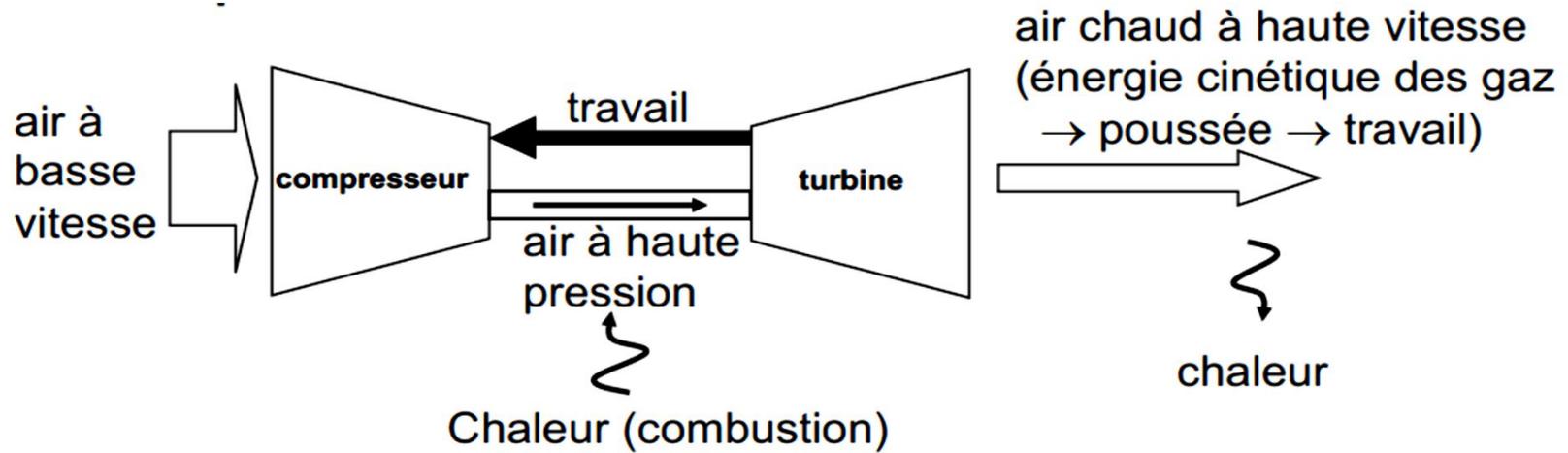
Réfrigérateur et pompe thermique



réfrigérateur

Exemples (7)

Turboréacteur



Descriptions microscopique et macroscopique de la matière

Approches microscopique et macroscopique

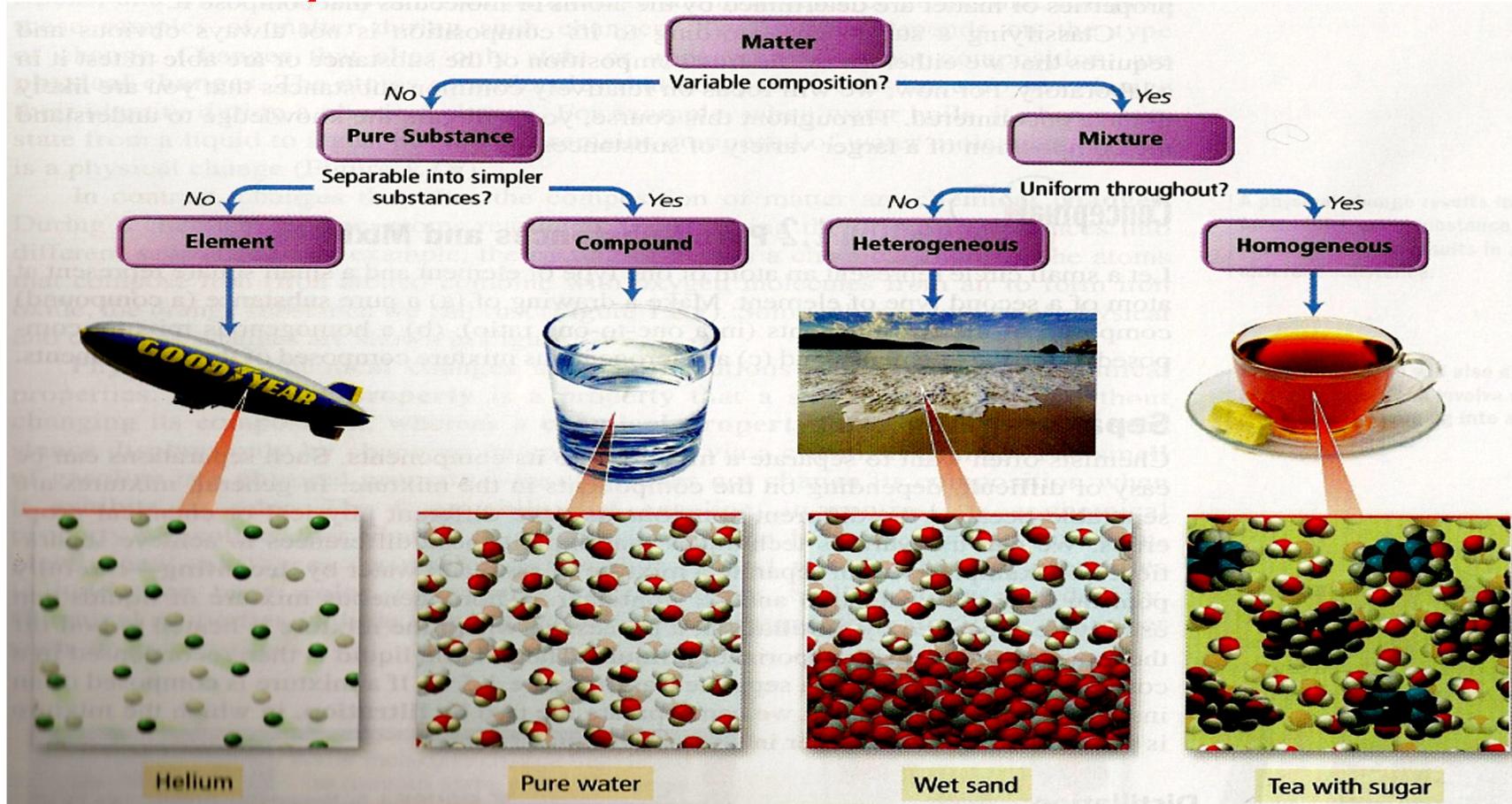
□ **L'approche macroscopique** consiste en une description du comportement global d'un système. **C'est la thermodynamique classique.**

□ **L'approche microscopique** consiste en une étude du comportement moyen des particules afin d'obtenir des informations sur le comportement global du système.

C'est la thermodynamique statistique.

Les différents états de la matière (1)

La matière que l'on rencontre est en général constituée d'un mélange de **substances pures** comme cela est illustré sur le schéma ci-dessous.



Les différents états de la matière (2)

Les substances pures peuvent, suivant les conditions de pression et de température, exister sous trois formes physiques : **SOLIDE**, **LIQUIDE** et **GAZ**

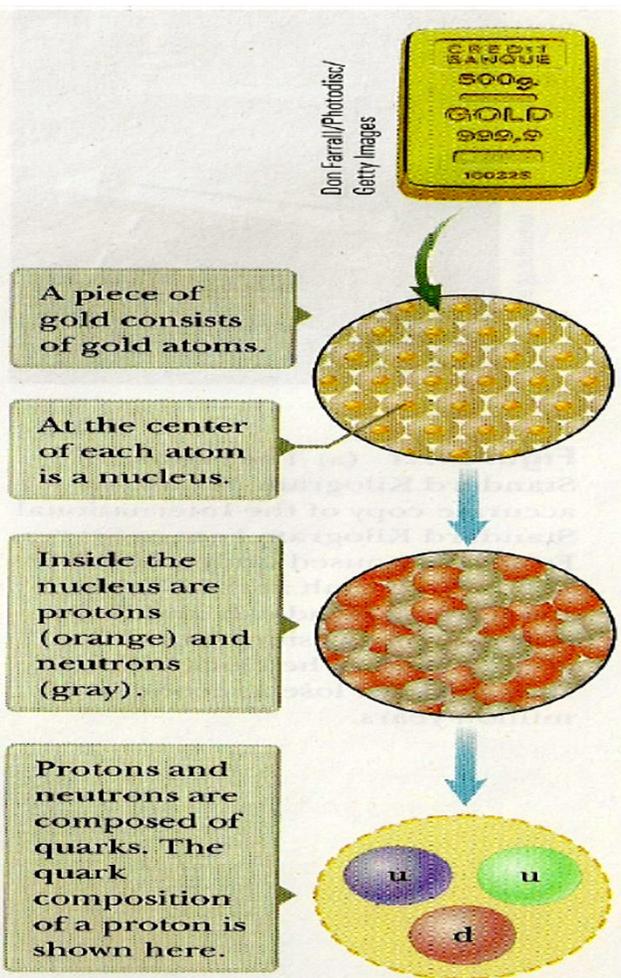
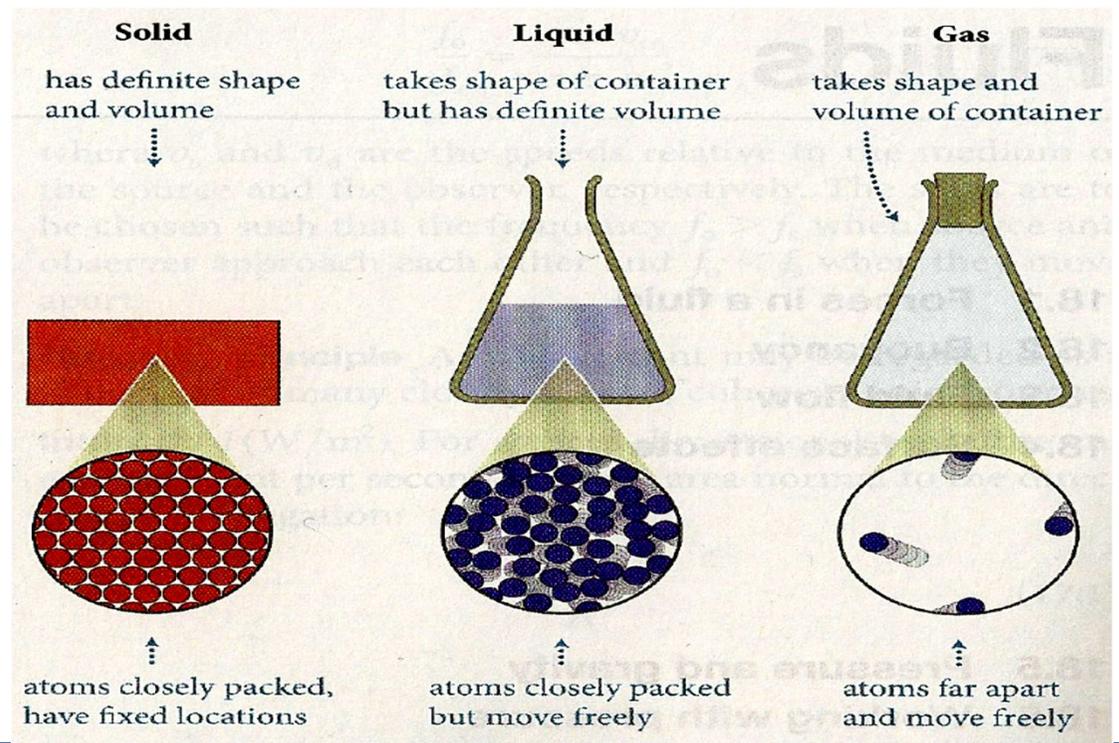


Figure 1.2 Levels of organization in matter.



Les différents états de la matière (3)

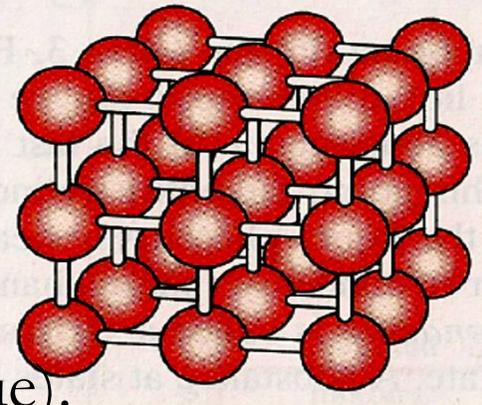
Il s'agit d'un état **compact** dont les éléments constitutifs (des atomes métalliques ou non, des ions, des molécules) sont distribués de façon régulière dans l'espace selon une géométrie tridimensionnelle périodique que l'on appelle un **crystal**. Il s'agit d'un état de la matière **ordonné**.

Remarque : Il existe des solides amorphes (le verre par exemple) à mi-chemin entre un solide et un liquide extrêmement visqueux. Les éléments constitutifs ne sont pas ordonnés dans l'espace.

Pour un solide, on a aussi les caractéristiques suivantes:

- ✓ Distance intermoléculaire faible.
- ✓ Forces d'interactions intenses (d'origine électrostatique).
- ✓ Grande cohésion et rigidité.
- ✓ Les solides ont un volume (une forme) propre et ne s'écoulent pas.

ETAT SOLIDE

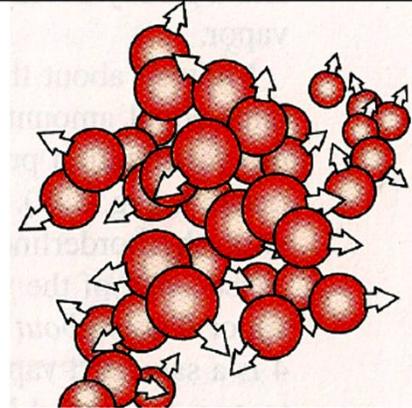


Les différents états de la matière (4)

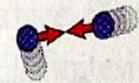
Les particules constituant le liquide sont très proches et souvent en contact, l'état est **compact**, mais il ne présente pas d'ordre à grande distance, l'état est **désordonné**. Pour un liquide, on a aussi les caractéristiques suivantes:

- ✓ Forces d'interactions encore importantes.
- ✓ Volume limité.
- ✓ Pas de forme propre, les liquides prennent la forme du récipient qui les contient.

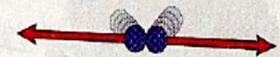
ETAT LIQUIDE



Particles in liquid are close enough to interact. When a few diameters apart, they attract:



When closer than a diameter apart, they repel strongly:

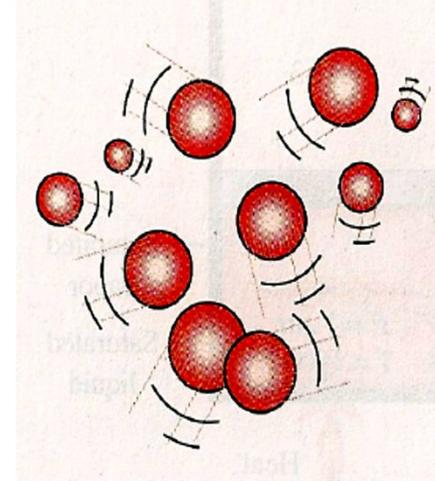


Les différents états de la matière (5)

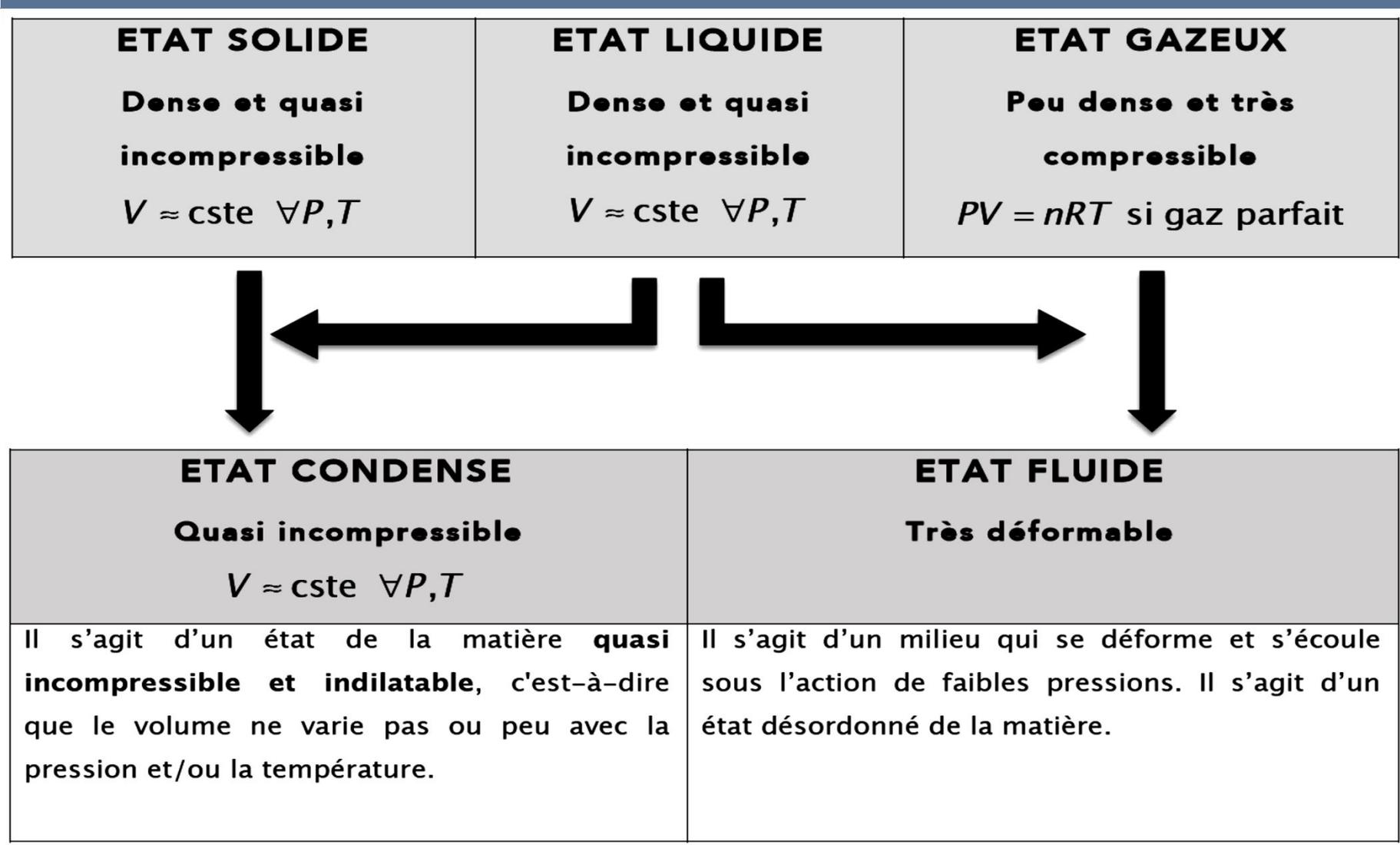
Les particules qui constituent le gaz sont quasiment libres, l'état est **dispersé** et **désordonné**. Sous l'effet de la température, les particules se déplacent de façon erratique, on parle d'agitation thermique. Pour un gaz, on a aussi les caractéristiques suivantes:

- ✓ Forces d'interactions faibles.
- ✓ Ils peuvent diffuser, un gaz occupe tout le volume qui lui est offert.
- ✓ Un gaz est fortement compressible.

ETAT GAZEUX



Les différents états de la matière (6)



Les différents états de la matière (7)

Fluide	Etat	Masse molaire M (kg.mol ⁻¹)	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Densité de particule n (m ⁻³)
Air	Gaz	29×10^{-3}	1,3	$2,7 \times 10^{25}$
Eau	Gaz	18×10^{-3}	0,80	$2,7 \times 10^{25}$
Eau	liquide	18×10^{-3}	$1,0 \times 10^3$	$3,3 \times 10^{28}$



**L'état condensée est de l'ordre de
1000 fois plus dense que l'état
gazeux !**

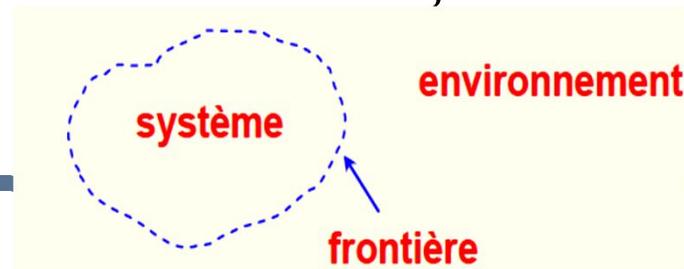
3 échelles d'étude

ECHELLE MOLECULAIRE	ECHELLE MESOSCOPIQUE	ECHELLE MACROSCOPIQUE
<p>C'est l'étude de la matière à l'échelle des atomes et des molécules. C'est le domaine de la physique statistique.</p> <p>Son ordre de grandeur est 10^{-10} m</p>	<p>C'est l'échelle intermédiaire telle qu'un petit volume dv, volume petit à l'échelle macroscopique, contient un grand nombre de molécules pour pouvoir définir localement des grandeurs continues dans l'espace. Ex : Masse volumique :</p> $\rho(M) = \frac{dm}{dv}$ <p>Son échelle de grandeur est 10^{-6} m</p>	<p>C'est l'étude de la matière à l'échelle de l'observation humaine ; la matière apparaît comme continue. C'est le domaine d'étude de la thermodynamique classique.</p> <p>Son échelle de grandeur est 1 m</p>

Systeme thermodynamique, variables d'états

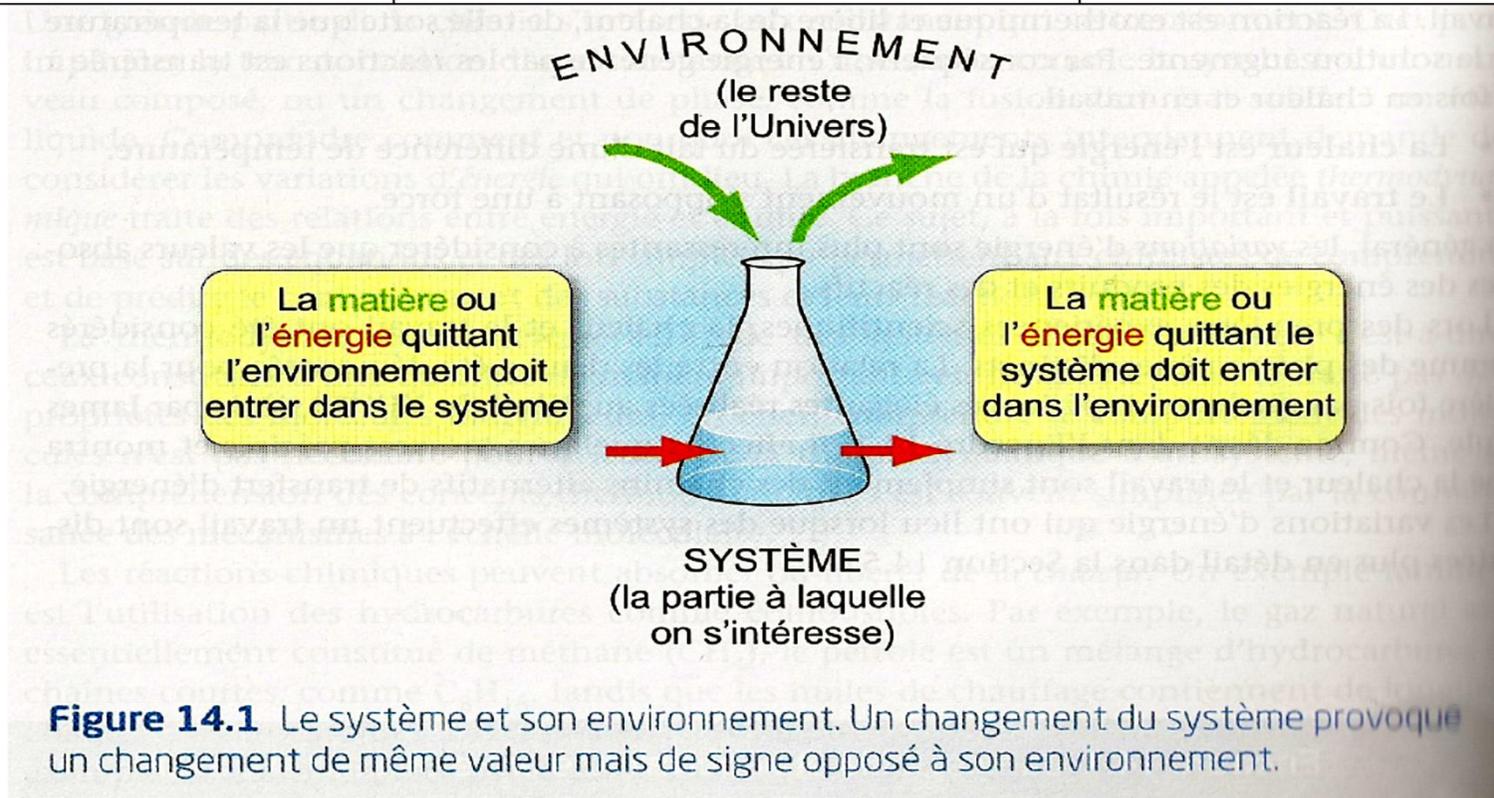
Systeme thermodynamique

- ❑ Un système est une partie de L'univers qui fait l'objet de notre étude. Par exemple :une planète, une maison, un bateau,...etc.
- ❑ Un système est délimité par une frontière (réelle ou imaginaire, fixe ou imaginaire, fixe ou mobile).
- ❑ L'environnement est tout ce qui est à l'extérieur de la frontière d'un système donné.
- ❑ L'interaction entre un système et son environnement se fait à travers la frontière du système. Ainsi, celle-ci doit être clairement définie.

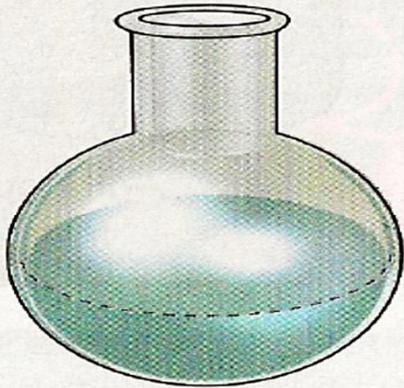


Types de systèmes (1)

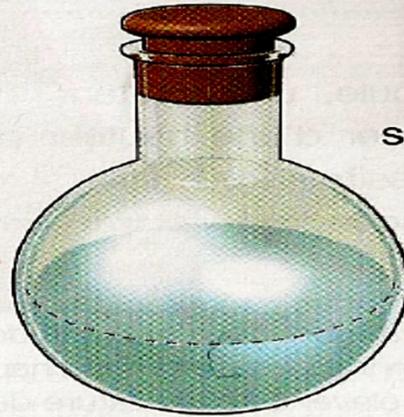
SYSTEME OUVERT	SYSTEME FERME	SYSTEME ISOLE
Transfert de matière (avec ou sans transfert d'énergie).	Transfert uniquement d'énergie (pas de matière).	Pas de transfert d'énergie et pas de transfert de matière.



Types de systèmes (2)



De la matière peut être échangée à travers le col du ballon. La chaleur peut être transférée à travers les parois du ballon. C'est un système **ouvert**.



Ballon sous vide

Le ballon est bouché de telle sorte que de la matière ne peut pas être échangée. La chaleur, elle, peut être transférée à travers les parois du ballon. C'est un système **fermé**.



Le transfert de chaleur est empêché par le récipient sous vide. La matière ne peut pas non plus être échangée, le ballon étant bouché. C'est un système **isolé**.

Remarque : Les grandeurs physiques sont comptées algébriquement : **ce qui rentre dans le système est compté positivement, ce qui sort du système est compté négativement.**

Variables thermodynamiques (1)

- ❑ Une propriété est une quantité caractéristique du système. Par exemple : masse, volume, pression,...
- ❑ C'est une quantité qui est indépendante de l'évolution antérieure du système.
- ❑ Ainsi, *le travail* effectué ou *le flux de chaleur* à travers la frontière d'un système ne sont pas des propriétés.
- ❑ **Variables intensives:** indépendantes de la masse (pression, température, masse volumique).
- ❑ **Variables extensives:** dépendantes de la masse (masse totale, volume, quantité de mouvement).
- ❑ Pour savoir si une propriété est intensive ou extensive, il suffit de diviser le système en deux, et voir si la valeur de cette propriété changera

Variables thermodynamiques (2)

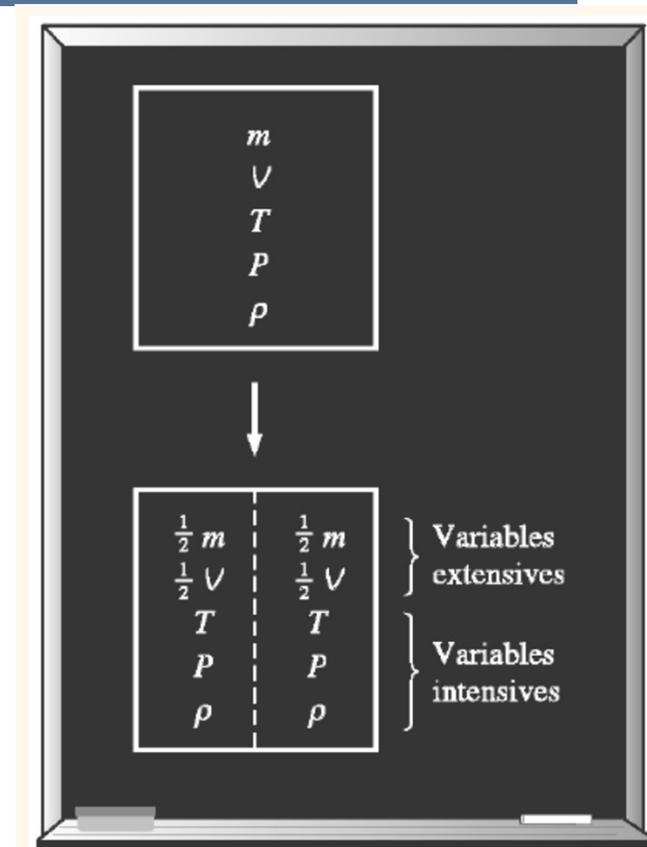
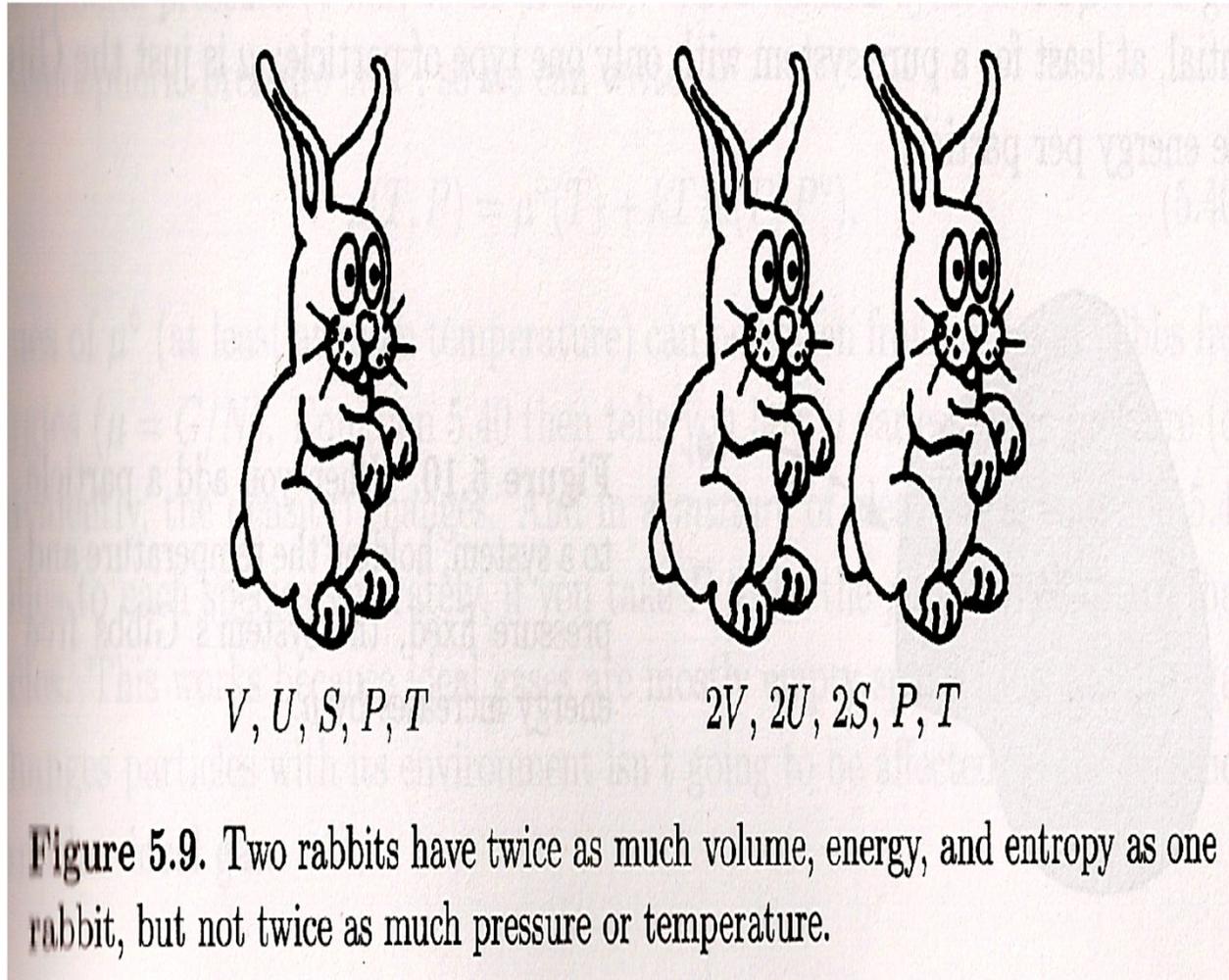


FIGURE 1.15
Différence entre les propriétés intensives et les propriétés extensives.

Variables thermodynamiques (3)

GRANDEURS EXTENSIVES	GRANDEURS INTENSIVES
Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système : Masse (m), nombre de moles (n), volume (V), charge électrique (q), etc. <u>Les variables extensives sont additives.</u> Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.	Elles sont indépendantes de la quantité de matière du système : Température (T), pression (P), concentration (C), masse volumique (ρ), potentiel redox (E) et toutes les grandeurs molaires $V_m, C_{p,m}, U_m, S_m \dots$



Reliées entre elles par une **EQUATION d'ETAT**



ETAT CONDENSE
↓
Modélisation
Etat incompressible indilatable
↓
Equation d'état
 $V = cste \forall P, T$



ETAT GAZEUX
↓
Modélisation :
Gaz parfait (cf. chapitre suivant)
↓
Equation d'état :
 $PV = nRT$ avec $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Variables thermodynamiques (4)

On suppose que le système est un échantillon de corps pur dans une seule phase.

Toute grandeur extensive X relative à Σ peut s'exprimer en utilisant :

- La quantité de matière n dans le système et la grandeur molaire X_m par :

$$X = nX_m$$

- La masse m dans le système et la grandeur massique x par : $X = mx$

grandeur extensive	notation	grandeur molaire	grandeur massique
volume	V	V_m	$v = \frac{1}{\rho}$
masse	m	M	1
quantité de matière	n	1	$\frac{1}{M}$
énergie interne	U	U_m	u
capacité thermique	C_V	$C_{V,m}$	c_V

Tableau 21.1 – Grandeurs extensives X , valeur molaires X_m et valeur massique x .

Variable d'état: la pression (1)

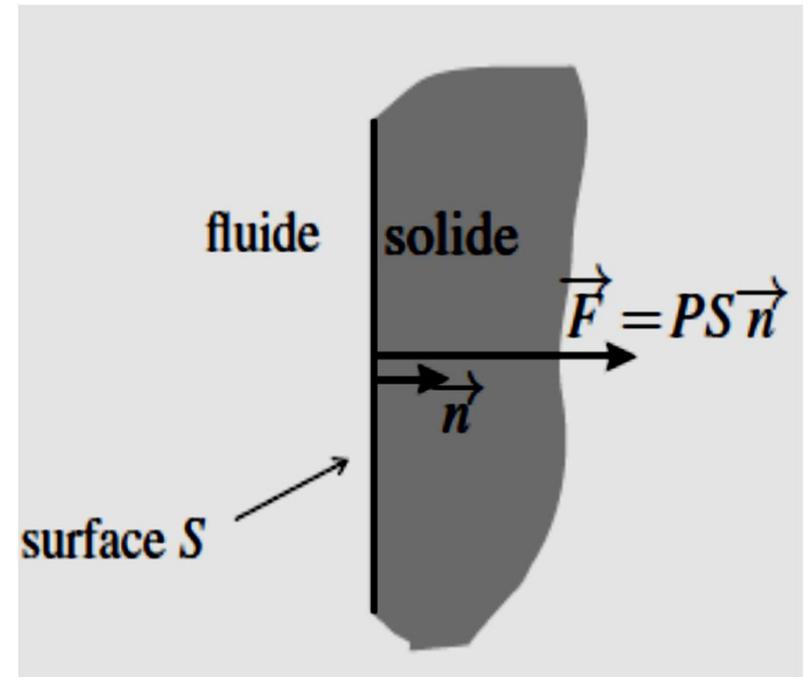
La pression mesure à l'échelle macroscopique l'effet des chocs des molécules en mouvement sur la paroi d'un récipient ou la membrane sensible d'un capteur de tension. Par leurs chocs, les molécules exercent une force sur la paroi. Cette force fluctue et on mesure, à l'échelle macroscopique, que sa valeur moyenne. Cette force est la force de pression. Elle est orthogonale à la surface, dirigée vers l'intérieur de la paroi et de norme proportionnelle à la surface.

Variable d'état: la pression (2)

Un fluide en contact avec une paroi solide plane de surface S exerce sur celle-ci une force :

$$\vec{F} = PS \vec{n}$$

où P est **la pression** du fluide et \vec{n} le vecteur orthogonal à la paroi dirigée vers l'intérieur de celle-ci. La pression se mesure en Pascal, de symbole P_a :
 $1 P_a = 1 N \cdot m^{-2}$.



$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ = 760 \text{ mm de Hg} = 760 \text{ Torr}$$

Variable d'état: la pression (3)

Instruments de mesure de pression

✓ **manomètre**: pression différentielle

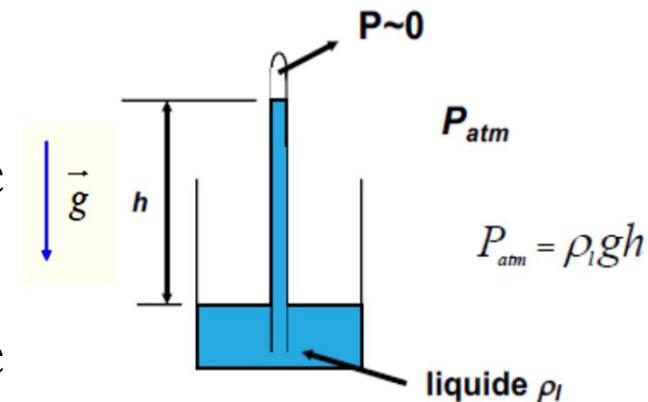
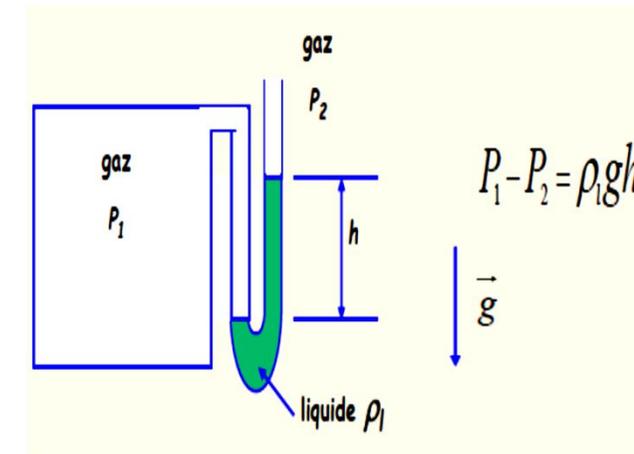
pression manométrique: pression différentielle par rapport à la pression atmosphérique

✓ **baromètre**: pression atmosphérique

✓ **capteurs de pression**: mesure la force exercée par la pression

- Déformation d'un solide (changement de résistance électrique)

- matériaux piézo-électriques (force \rightarrow voltage)



Variable d'état: la température (1)

La température est une grandeur mesurable à l'échelle macroscopique qui correspond à l'énergie cinétique qu'ont les particules microscopiques constituant la matière dans leur mouvement désordonné d'agitation thermique.

Elle se mesure en Kelvin, de symbole K. On utilise couramment les degrés Celsius de symbole °C. Le lien entre la température T en Kelvin et la température θ en degré Celsius est :

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

Variable d'état: la température (2)

Instruments de mesure de température

- ✓ **thermomètre à gaz**: mesure le changement du volume d'un liquide (ex. mercure, alcool,...) en fonction de la température.
- ✓ **thermocouple**: mesure le voltage généré par le contact de deux métaux différents et qui est fonction de la température.
- ✓ **thermistor**: matière semi-conductrice dont la résistance électrique est fonction de la température.
- ✓ **thermomètre optique**: mesure la température d'une surface par rayonnement électromagnétique (pour les applications à très hautes températures)

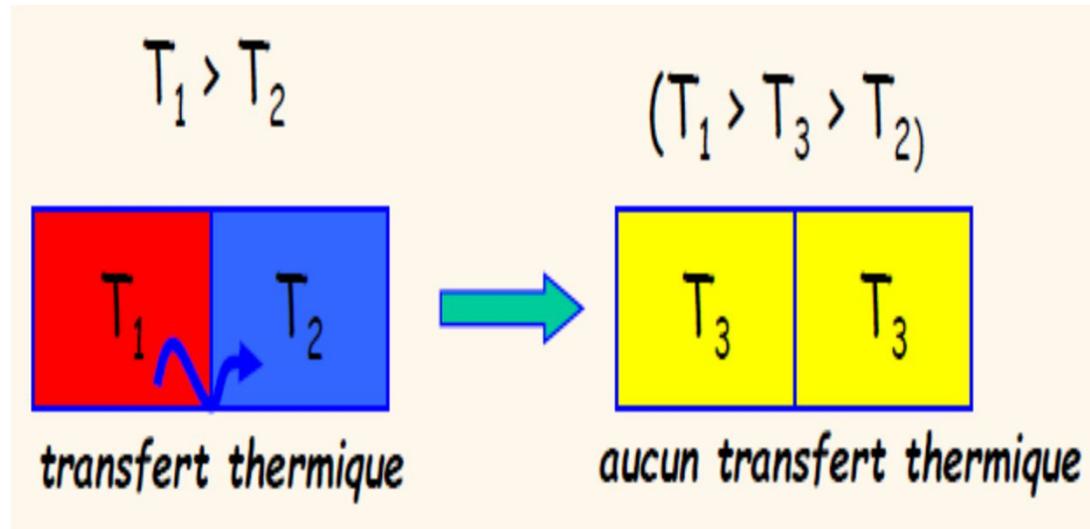
Equilibre thermodynamique

Définition

EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	ETAT STATIONNAIRE
<p>Quand le système d'étude est à l'équilibre, les paramètres d'état restent constants au cours du temps et il n'y a aucun transfert de matière et d'énergie. Il n'y a plus d'activité mécanique ou thermique vis-à-vis de l'environnement extérieur ce qui se traduit par :</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Un équilibre mécanique : $\sum \vec{f} = \vec{0}$ et $\sum \vec{M} = \vec{0}$ sur le système.✓ Un équilibre thermique : $T = \text{cste } \forall x, y, z$ du système.	<p>Dans ce cas, les paramètres d'état restent constants au cours du temps mais il peut y avoir transfert de matière et/ou d'énergie entre le système et son environnement extérieur.</p> <p>C'est le cas des êtres vivants dont les paramètres physiologiques doivent rester relativement stable (homéostasie) par échange de matière et d'énergie avec l'environnement. Les êtres vivants sont hors équilibre thermodynamique !</p>

Equilibre thermique (1)

- Deux systèmes ont atteint l'équilibre thermique quand il n'y a plus de transfert de chaleur entre eux. Dans ce cas, ils se trouvent à la même température.



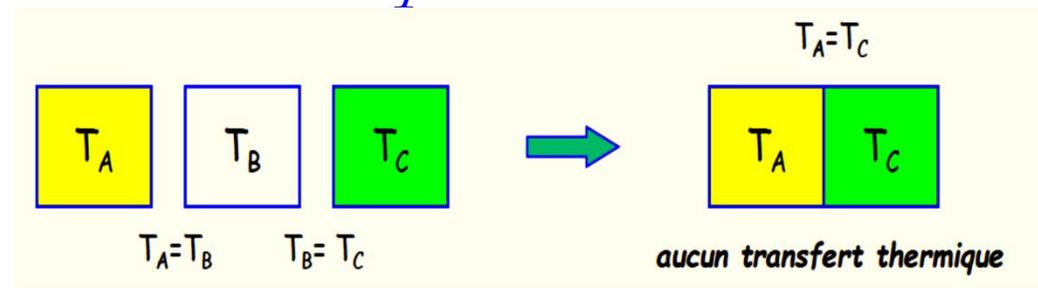
- La température est une mesure de l'énergie potentielle thermique.

Equilibre thermique (2)

Principe Zéro de la thermodynamique

- pour chaque système, il existe une propriété qui s'appelle *température*
- l'égalité de la température est une condition nécessaire et suffisante pour *l'équilibre thermique*, c'est-à-dire aucun transfert thermique

Si deux corps se trouvent à la même température qu'un troisième corps, ils sont eux aussi à la même température



Equilibre thermique (3)

- Un système en équilibre thermodynamique est nécessairement en équilibre thermique.
- Un système ouvert ou fermé (qui n'est pas dans une enceinte calorifugée) à l'équilibre thermique à une température égale à la température extérieure.
- Un système isolé à l'équilibre thermique n'est plus nécessairement en équilibre thermique avec le milieu extérieur, c'est-à-dire que sa température peut être différente de la température extérieure.

Équilibre mécanique (1)

- Un système est en **équilibre mécanique** si la pression est uniforme et n'évolue pas.
- Un système en équilibre thermodynamique est nécessairement en équilibre mécanique
- Un système ouvert n'est pas nécessairement en équilibre thermodynamique global, mais sera souvent considéré en équilibre mécanique et thermique local, par exemple un gaz s'écoulant dans une tuyère.

Equilibre mécanique (2)

– Un système fermé ou isolé à l'**équilibre mécanique** n'est pas nécessairement à la même pression que l'extérieur:

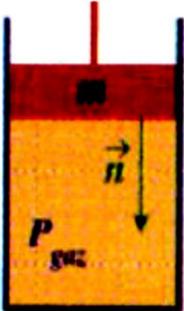
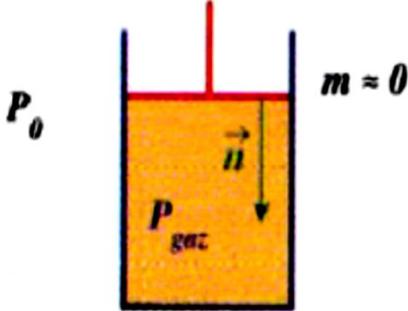
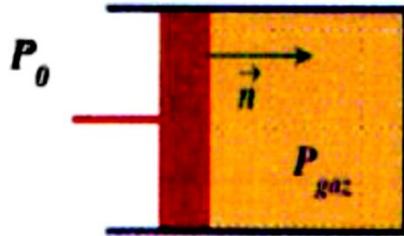
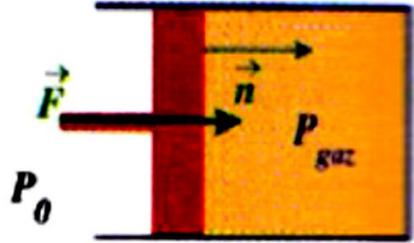
- si les parois sont rigides, ces dernières peuvent supporter l'écart de pression entre le milieu et l'extérieur (carlingue d'un avion à haute altitude par exemple)
- Si les parois sont mobiles, la résultante des forces sur ces parois doit être nulle ce qui ne se traduit pas nécessairement par l'égalité des pressions.

Equilibre mécanique (3)

Dans tous les cas on écrira que la force exercée par le gaz sur un piston mobile compense à l'équilibre la force exercée par l'extérieur sur le piston.

$$\vec{F}_{ext} + \vec{F}_{gaz} = \vec{0} \quad \text{avec} \quad \vec{F}_{gaz} = -P_{gaz}S \vec{n}$$

Où \vec{n} est un vecteur unitaire orienté vers l'intérieur de l'enceinte

1. L'enceinte est placée à la verticale		2. L'enceinte est placée à l'horizontale	
Piston de masse m	Piston de masse négligeable	Piston seul	Piston soumis à une force
$\vec{F}_{ext} = (P_0S + mg)\vec{n}$	$\vec{F}_{ext} = P_0S\vec{n}$	$\vec{F}_{ext} = P_0S\vec{n}$	$\vec{F}_{ext} = (P_0S + F)\vec{n}$
$P_{gaz} = P_0 + \frac{mg}{S}$	$P_{gaz} = P_0$	$P_{gaz} = P_0$	$P_{gaz} = P_0 + \frac{F}{S}$
			

Equation d'état

Définition

On appelle **équation d'état** une relation vérifiée par les **variables d'état du système à l'équilibre**. Dans le cas d'un échantillon de matière sous une seule phase, il s'agit d'une relation liant la température T , la pression P , le volume V et la quantité de matière n qui peut s'écrire symboliquement :

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

Remarque : l'équation d'état est un renseignement très utile quand on cherche à déterminer l'ensemble des variables d'état du système dans un état d'équilibre inconnu.

Gaz parfait vs Gaz réel (1)

Molécules de dimension négligeable	Interaction de courte portée	Chaos moléculaire à l'équilibre
<p>Les molécules d'un gaz parfait sont supposées de dimension négligeable devant la distance moyenne qui les sépare ; il en résulte qu'un gaz réel se comporte comme un gaz parfait lorsqu'il est suffisamment dilué. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique (GPM), ces molécules peuvent être assimilées à des sphères dures de très faible diamètre. Lorsque le gaz parfait est diatomique (GPD) et plus largement polyatomique (GPP), la structure interne des molécules est plus complexe mais de diamètre très faible devant la distance moyenne entre deux molécules.</p>	<p>Les interactions entre molécules sont uniquement de très courte portée, ce qui réduit les interactions entre molécules du gaz parfait aux seules collisions entre elles (on a un modèle du type boule de billard). Une molécule va aussi subir des collisions au niveau de la paroi du récipient du gaz ce qui sera à l'origine de la pression du gaz (voir la suite). Les figures ci-dessous représentent la forme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules (voir cours de mécanique), pour un gaz réel et pour un gaz parfait.</p>	<p>A l'équilibre (les paramètres physiques sont constants au cours du temps), les composantes des vecteurs position et des vecteurs quantité de mouvement des molécules, suivant trois directions orthogonales de l'espace, sont distribuées au hasard : c'est le chaos moléculaire caractéristique de l'équilibre. La trajectoire d'une molécule traduit une marche au hasard comme représentée par le schéma ci-dessous.</p>

Gaz parfait vs Gaz réel (2)

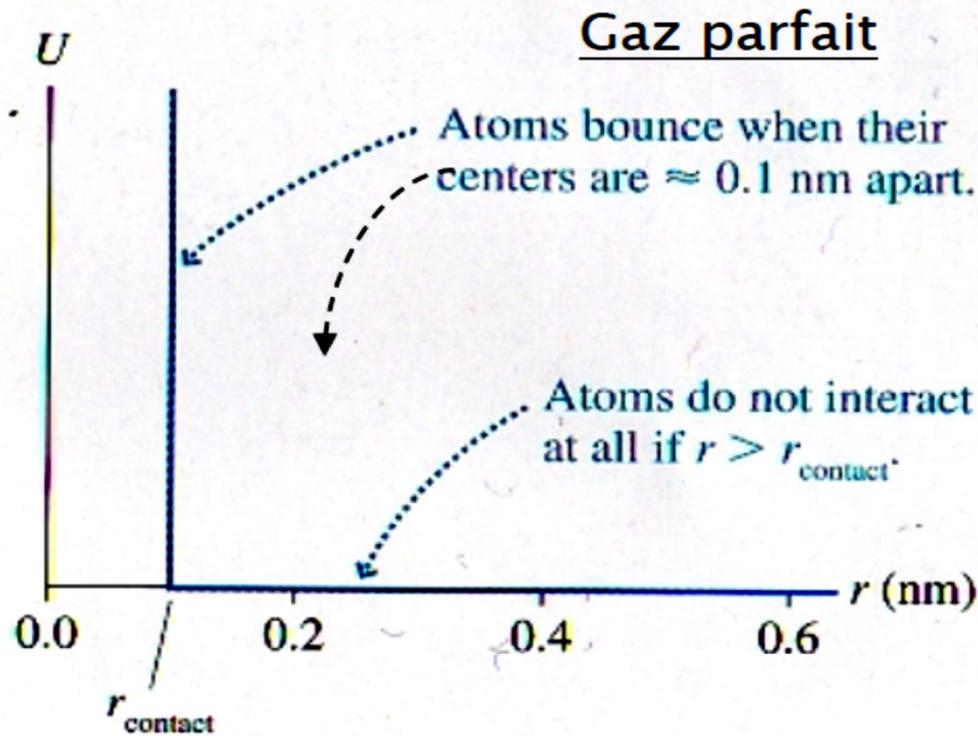


FIGURE 16.6 An idealized hard-sphere model of the interaction potential energy of two atoms.

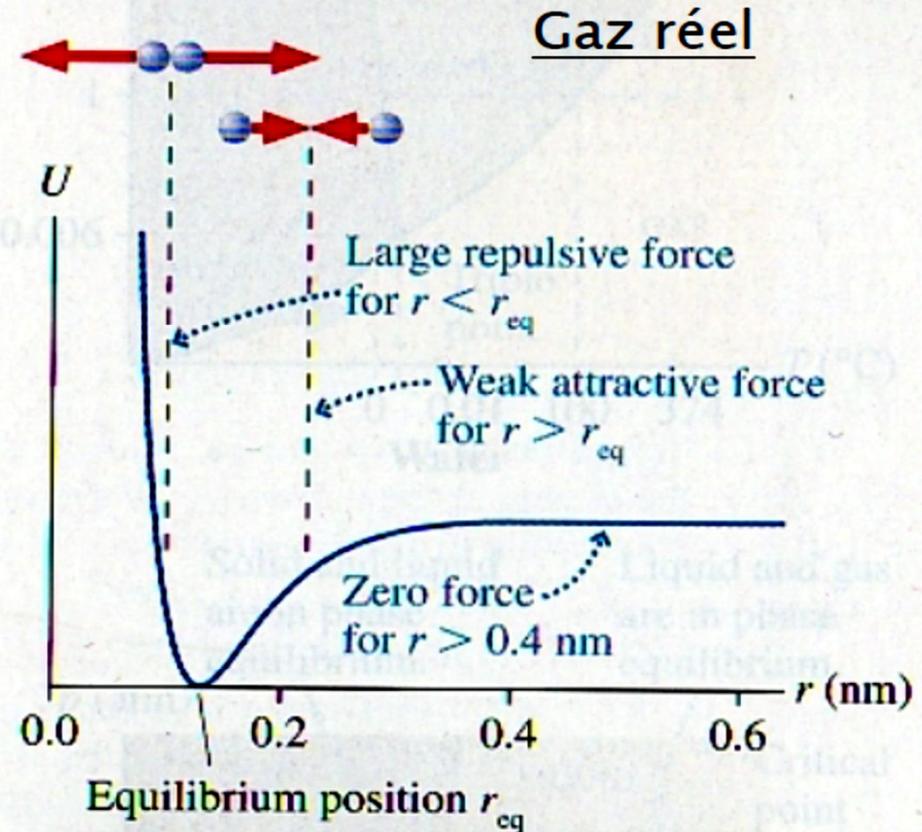
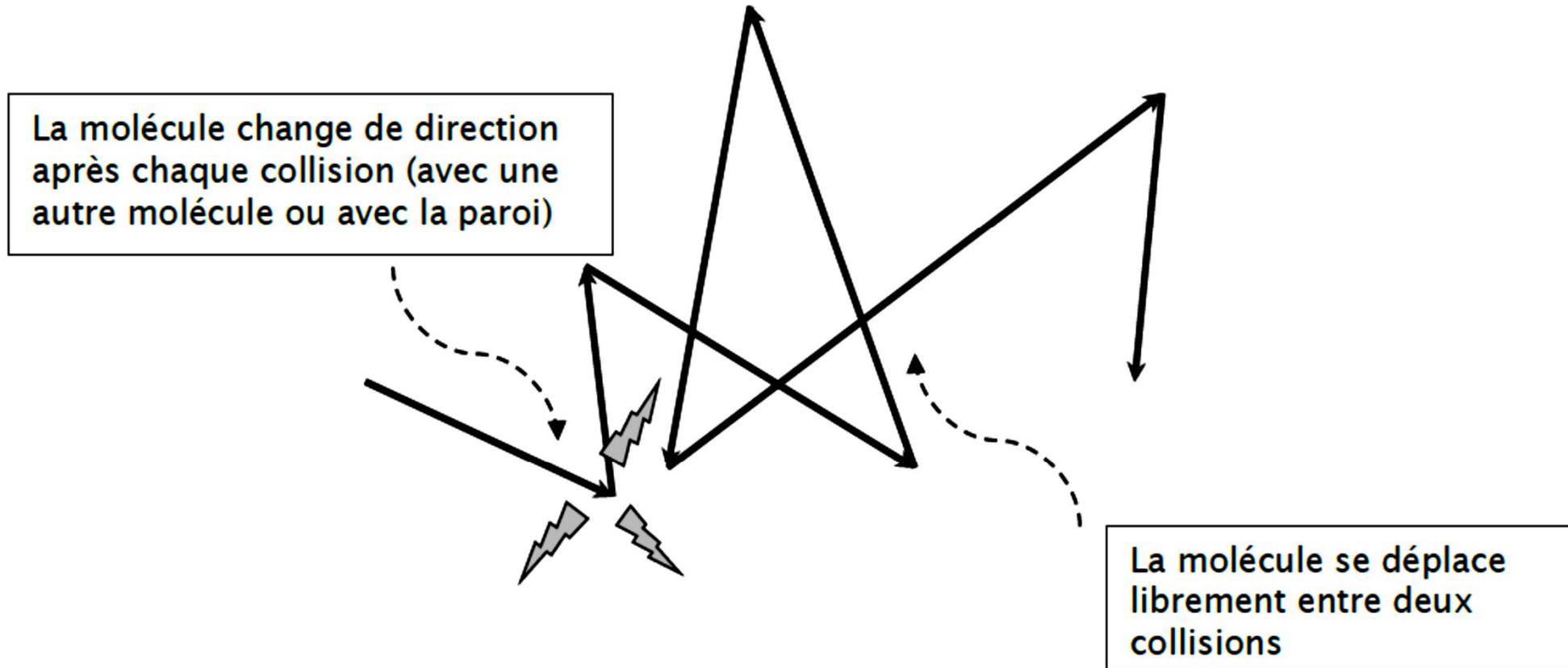


FIGURE 16.5 The potential-energy diagram for the interaction of two atoms.

Gaz parfait vs Gaz réel (3)



Lois statistiques du chaos moléculaire (1)

Il faut à présent donner les caractéristiques essentielles du chaos moléculaire (c'est-à-dire de la marche au hasard des molécules) pour pouvoir aller plus loin dans la description du gaz. Ces caractéristiques sont de nature statistique. Dans tout ce chapitre, sauf mention contraire, **le récipient qui contient le gaz est au repos** dans un référentiel galiléen, il n'y pas de mouvement d'ensemble du gaz comme dans une tuyère par exemple.

Lois statistiques du chaos moléculaire (2)

Homogénéité

De par les mouvements incessants des molécules ; le gaz est un système homogène.

La densité de molécules $n^* = \frac{dN}{dv}$ (le nombre de

molécules par unité de volume dv) est la même en tous points de l'espace. On peut donc, par

intégration, l'écrire $\frac{N}{V}$ avec N le nombre total

de molécules et V le volume du gaz (de son récipient).

La densité moléculaire n^* est uniforme

Isotropie

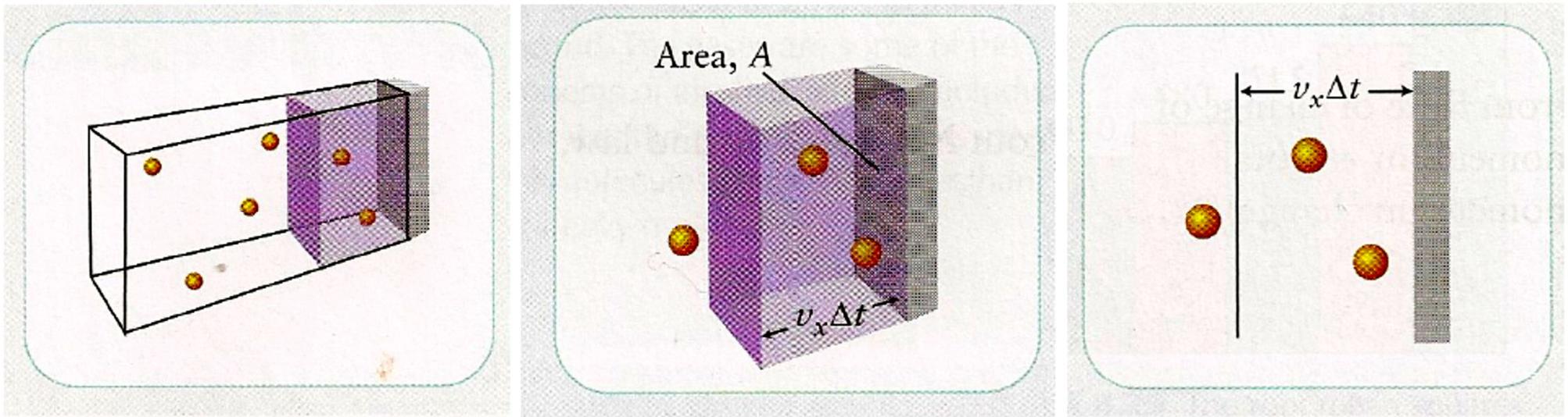
Toutes les directions de l'espace sont équiprobables. Il y a en moyenne autant de molécules qui se dirigent suivant x , que suivant y ou que suivant z . On peut aussi dire qu'une molécule a autant de chance de se diriger suivant x , que suivant y ou que suivant z .

Cela signifie que la valeur moyenne du vecteur vitesse d'une molécule est nulle $\langle \vec{v} \rangle = 0$. C'est la traduction du fait que le gaz est macroscopiquement au repos.

La distribution des vitesses est isotrope

Pression cinétique (1)

Soit un récipient rectangulaire de volume V contenant N molécules, chacune de masse m et de vitesse v_x . Nous regardons pour l'instant que les molécules se déplacent suivant l'axe x . Nous allons calculer la force exercée par les molécules sur le mur droit (en gris sur la figure), de surface A , perpendiculaire à l'axe x . Nous allons supposer de plus que les molécules ne se déplacent que suivant l'axe x .



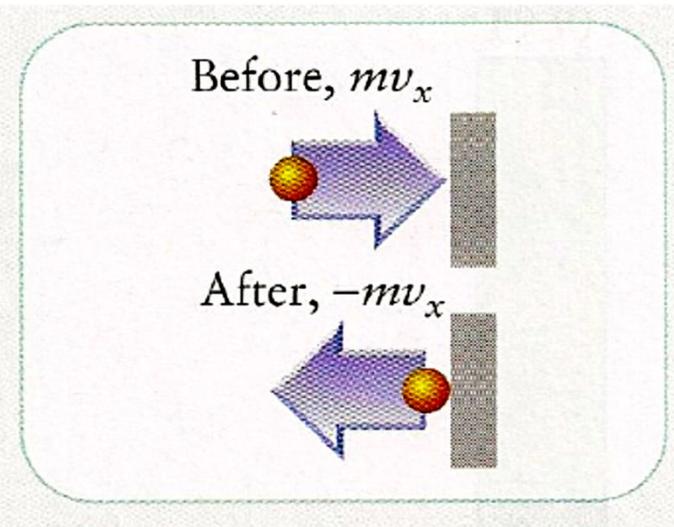
Pression cinétique (2)

✓ Les molécules qui percutent le mur pendant l'intervalle de temps Δt sont celles qui sont à la distance $v_x \Delta t$ du mur. Le nombre de molécules qui percutent le mur vaut N/V multiplié par $v_x \Delta t A$ et multiplié par $1/2$ car, en moyenne, seulement la moitié des molécules se dirige vers les x positifs (l'autre moitié se dirige vers les x négatifs). Le nombre de molécules qui frappent le mur pendant Δt est égale à

$$\frac{1}{2} \frac{N}{V} v_x \Delta t A$$

✓ La composante suivant x de la quantité de mouvement d'une molécule est mv_x avant la collision avec le mur et $-mv_x$ après. La variation globale de la quantité de mouvement est $2mv_x$.

Pression cinétique (3)



Pour l'ensemble des molécules, la variation totale de la quantité de mouvement Δp_x pendant Δt vaut

$$\Delta p_x = (2mv_x) \left(\frac{1}{2} \frac{N}{V} v_x \Delta t A \right)$$

✓ L'amplitude (la norme) de la force exercée par le mur sur les molécules est $\Delta p_x / \Delta t$ d'après le principe fondamental de la dynamique (la variation de la quantité de mouvement est égale à la somme des forces subies). D'après la loi de l'action et de la réaction, $\Delta p_x / \Delta t$ correspond aussi à l'amplitude de la force exercée par les molécules sur le mur.

Pression cinétique (4)

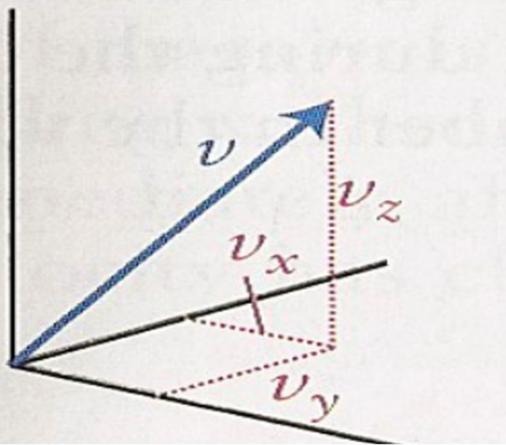
Ainsi la pression exercée sur le mur vaut :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{N}{V} m v_x^2 = n^* m v_x^2$$

Les molécules qui se déplacent suivant x n'ont pas toute la même vitesse, il convient donc de remplacer v_x^2 par sa valeur moyenne $\langle v_x^2 \rangle$. De plus, nous n'avons regardé que les molécules se déplaçant suivant x mais il n'y a rien de spécial avec cette direction. On a par isotropie de l'espace

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \implies \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

Pression cinétique (5)



On obtient finalement comme expression de la pression

$$P = \frac{1}{3} n^* m \langle v^2 \rangle$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_{rms}^2 \text{ avec } v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \text{la vitesse quadratique moyenne}$$

On peut exprimer directement la pression, grandeur macroscopique, à partir du carré de la vitesse quadratique des molécules du gaz, grandeur microscopique liée à la nature atomique de la matière.

Température cinétique

La température n'est pas encore apparue car ce n'est pas une grandeur mécanique et pourtant augmenter la température revient à faire croître l'agitation thermique, c'est-à-dire l'énergie cinétique moyenne des molécules du gaz. On pose donc par définition de la température cinétique :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 \quad \equiv \quad \frac{3}{2} k_B T$$

Définition de la température cinétique

T est la température cinétique en Kelvin (K) et s'identifie à la température absolue. $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Equation d'état d'un gaz parfait (1)

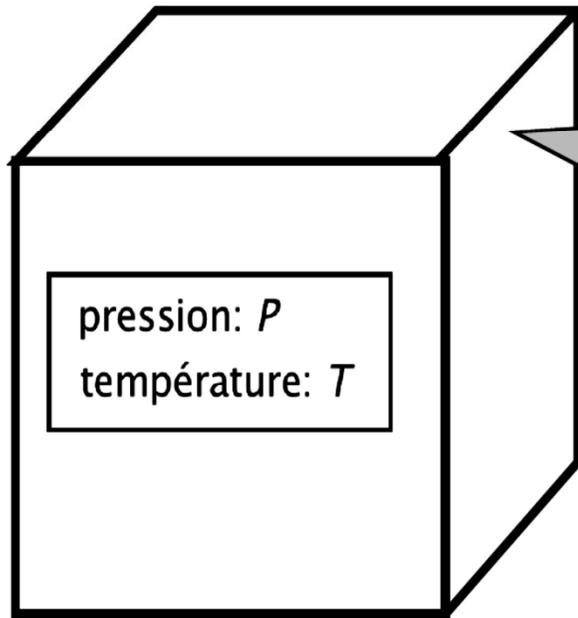
$$\left. \begin{array}{l} P = \frac{1}{3} n^* m v_{rms}^2 \\ m v_{rms}^2 = 3 k_B T \end{array} \right\} \Rightarrow P = \frac{N}{V} k_B T \Rightarrow \text{en terme de molécules}$$

De plus $n^* = N/V = n N_A / V$ avec n le nombre de moles de gaz et N_A le nombre d'Avogadro. On passe ainsi à l'échelle macroscopique puisque l'on parle en nombre de moles et plus en nombre de molécules et $PV = n (N_A k_B) T$. On reconnaît la loi bien connu des gaz parfaits, en effet, si on pose $R = N_A k_B = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, on a :

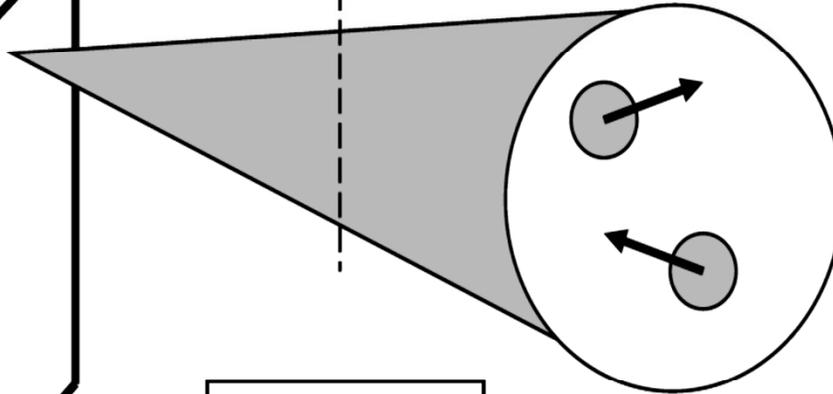
$$PV = nRT \Rightarrow \text{en terme de moles}$$

Equation d'état d'un gaz parfait (2)

Echelle macroscopique : une enceinte qui contient un gaz



Echelle moléculaire : N molécule de gaz avec une densité N/V



Energie cinétique moyenne d'une molécule:

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$P = \frac{2N}{3V} \langle e_c \rangle$$
$$T = \frac{2}{3k_B} \langle e_c \rangle$$

Equation d'état d'un gaz réel (1)

Un modèle de gaz réel se déduit du modèle de gaz parfait en renonçant à deux hypothèses :

- diamètre nul des molécules
- absence d'interaction à distance

Ces deux hypothèses conduisent à deux types de correction de l'équation d'état du gaz parfait :

✓ Correction de volume : le covolume

le covolume b est le volume minimal occupé par une mole de gaz (les molécules étant amenées au contact). Le volume accessible à une mole de gaz, dans une enceinte de volume V est remplacé par $(V - b)$.

Equation d'état d'un gaz réel (2)

✓ Correction de pression

Pour tenir compte des forces d'interaction à distance, en moyennes attractives qui rendent les molécules plus proches les unes des autres que dans le cas d'un gaz parfait, il faut corriger le terme de pression. Cet effet étant équivalent à une légère compression, le terme correctif est de la forme a/V^2 où a est une constante positive dépendant du gaz considéré.

Equation d'état d'un gaz réel (3)

Il existe plusieurs équations du modèle de gaz réel mais celle qui décrit de façon satisfaisante le comportement de nombreux gaz réels est le **modèle de Van Der Waals** :

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

Pour n moles

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

ou

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

Pour $a = 0 = b$, on retrouve l'équation d'état du gaz parfait.

Energie interne

Les formes d'énergie (1)

□ Energie macroscopique

✓ Energie cinétique

Dans le cas le plus général, un gaz, en équilibre thermique dans une enceinte, peut avoir un mouvement d'ensemble (si l'enceinte est en mouvement). L'énergie cinétique du gaz, dans un référentiel galiléen, est donc la somme de deux termes :

$$E_c = \underbrace{\frac{1}{2}(Nm)v_{cm}^2}_{E_{c,mac} \text{ macroscopique}} + \underbrace{\sum_i \frac{1}{2}mv_i^2}_{E_{c,mol} \text{ moléculaire}}$$

Les formes d'énergie (2)

- $E_{c,mac}$ est l'énergie cinétique du centre de masse du gaz, V_{cm} est la vitesse du centre de masse et Nm la masse totale du gaz. Il s'agit de l'énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble du gaz. C'est une énergie cinétique **d'origine macroscopique**. Il s'agit **d'une forme d'énergie organisée, cohérente** car il est possible de la convertir en une autre forme d'énergie.
- $E_{c,mol}$ est l'énergie cinétique interne du gaz due à l'agitation thermique des molécules qui ont un mouvement erratique. Il s'agit d'une énergie cinétique d'origine moléculaire. Il s'agit **d'une forme d'énergie désorganisée, incohérente** car il est impossible de la convertir en une autre forme d'énergie.

Les formes d'énergie (3)

✓ Energie potentielle

L'énergie potentielle du gaz peut aussi être écrite comme la somme de deux termes :

$$E_p = \underbrace{E_{p,mac}}_{\text{macroscopique}} + \underbrace{E_{p,mol}}_{\text{moléculaire}}$$

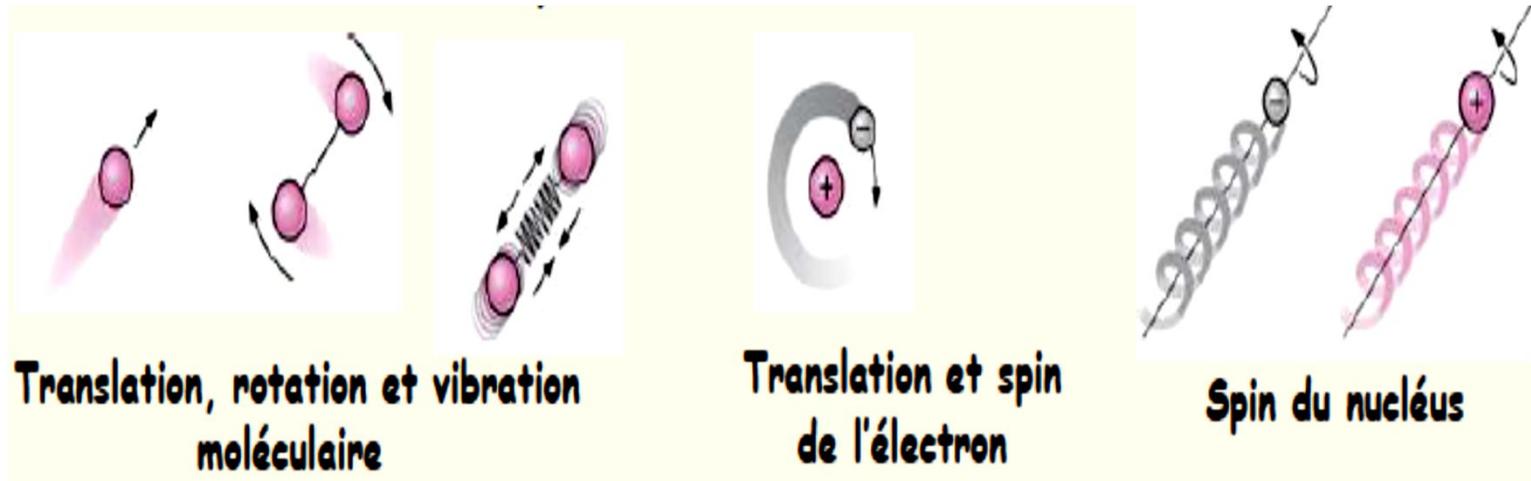
- $E_{p,mac}$ est l'énergie potentielle due à **une configuration spatiale cohérente à l'échelle macroscopique du système**. C'est par exemple le cas de l'interaction gravitationnelle entre la Terre et le gaz.
- $E_{p,mol}$ est l'énergie potentielle due à **une configuration spatiale incohérente à l'échelle moléculaire du système**. En effet, les différentes molécules sont en interactions entre elles (interaction d'origine électrostatique en général). Cette énergie potentielle est d'origine moléculaire.

Les formes d'énergie (4)

□ Energie microscopique

✓ Energie sensible

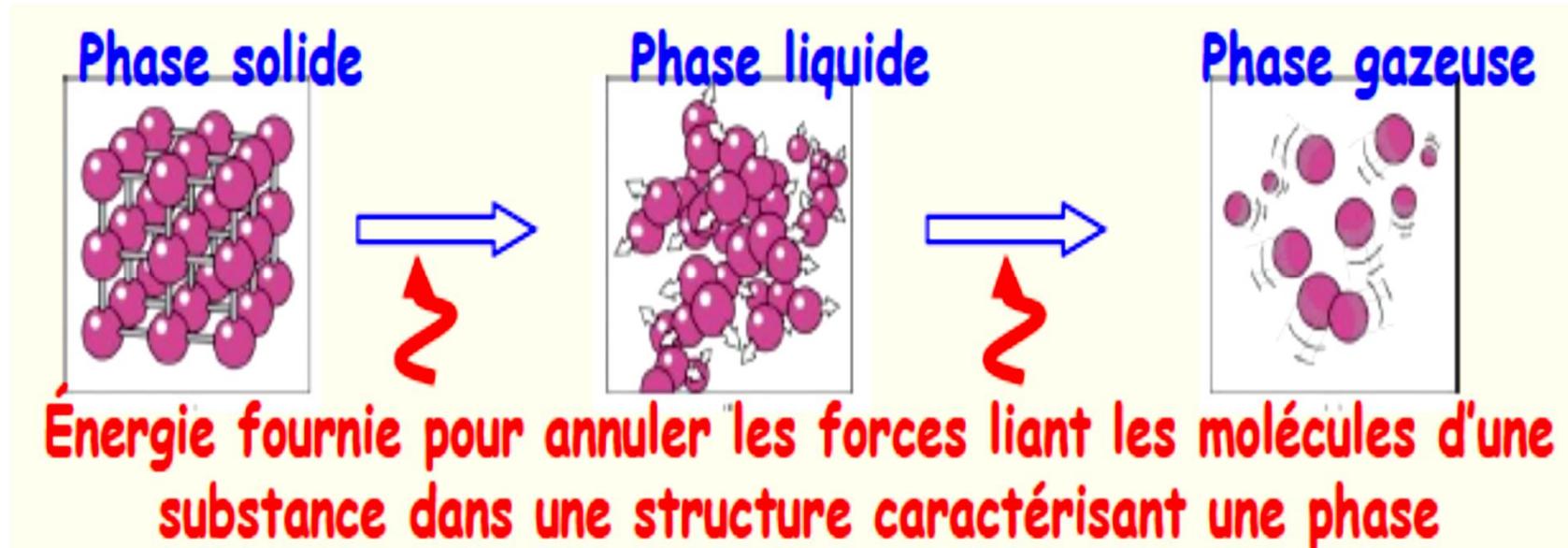
Énergie cinétique due aux mouvements des molécules/atomes/particules subatomiques (translation, rotation, vibration),



Les formes d'énergie (5)

✓ Energie latente

Énergie associée aux forces liant les molécules dans une phase d'un système. Cette énergie est dégagée ou absorbée lors d'un changement de phase.



Les formes d'énergie (6)

✓ **Energie chimique**

Énergie associée aux liaisons atomiques (partage d'électrons entre atomes) qui est absorbée/dégagée lors du changement de liaisons (réactions chimiques).

✓ **Energie nucléaire**

Énergie associée aux forces de liaison dans le noyau de l'atome.

Energie totale et énergie interne (1)

L'énergie totale E d'un système est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle, on peut donc écrire pour le gaz :

$$E = \underbrace{(E_{p,mac} + E_{c,mac})}_{E_{meca}} + \underbrace{(E_{p,mol} + E_{c,mol})}_U$$

On constate que l'énergie totale fait apparaître deux termes:

- ✓ $E_{meca} = E_{c,mac} + E_{p,mac}$ qui est **l'énergie mécanique** du système comme on l'a défini dans le cours de mécanique. Elle est d'origine macroscopique.
- ✓ $U = E_{p,mol} + E_{c,mol}$ qui est **l'énergie interne** du système. Elle est d'origine moléculaire.

Energie interne d'un GP monoatomique (1)

Pour un GPM, on a supposé l'absence d'interaction entre les molécules donc $E_{p,mol} = 0$, ainsi $U = E_{c,mol}$. On a vu que pour un GPM, les molécules (ponctuelles) ont une énergie cinétique moyenne telle que $\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$. Il suffit de sommer ces énergies pour exprimer l'énergie cinétique interne du gaz : $U = N \langle e_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$. En utilisant $N = n N_A$ et $R = N_A k_B$, on obtient

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

Energie interne d'un GP monoatomique (2)

On peut relever la propriété fondamentale suivante (**à connaître parfaitement**) :

Pour tout gaz parfait, quelle que soit son atomicité, son énergie interne ne dépend que de la température, $U = U(T)$.

Ce résultat est connu sous le nom de première loi de Joule et il est vérifié pour tous les gaz parfaits.

On définit aussi l'énergie interne molaire du gaz parfait monoatomique par :

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{3}{2}RT$$

Energie interne d'un GP polyatomique (2)

L'équation des GP obtenue pour un GPM est donc encore valable :

Tout gaz parfait, quelle que soit son atomicité vérifie l'équation d'état $PV = nRT$.

Un GPP étant toujours parfait, il n'y a pas d'énergie potentielle d'interaction entre les molécules $E_{p,mol} = 0$. Par contre l'énergie interne va être modifiée par l'apparition de nouveaux termes dans $E_{c,mol}$. Etant donné l'existence de mouvements internes, $E_{c,mol}$ ne s'identifie plus uniquement à l'énergie cinétique interne liée au mouvement de translation. Il n'est pas question de calculer $E_{c,mol}$ dans le cadre de notre programme, on écrira donc de façon générale :

$$U = \frac{3}{2}nRT + U_{propre}(T)$$

Energie interne d'un Gaz réel

On montre que pour un fluide réel:

$$U = U_{GP}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

$$dU = C_V(T) + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

Capacité thermique à volume constant

Capacité thermique d'un fluide quelconque

La capacité thermique à volume constant est définie par :

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \text{capacité thermique à volume constant}$$

Il s'agit d'une **grandeur extensive** qui s'exprime en **J.K⁻¹**. Cette grandeur correspond à l'énergie qu'il faut fournir au fluide (à volume constant) pour augmenter sa température de 1 K. Cette grandeur nous renseigne sur la façon dont varie l'énergie interne en fonction de la température quand le volume ne varie pas. On peut aussi définir des capacités thermiques ramenées à l'unité de matière pour avoir des grandeurs intensives :

$$C_{V,m} \equiv \frac{C_V}{n} = \text{capacité thermique molaire à volume constant (en J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$$c_V \equiv \frac{C_V}{m} = \frac{C_{V,m}}{M} = \text{capacité thermique massique à volume constant (en J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1})$$

Capacité thermique d'un GPM

Gaz Parfait Monoatomique :

$$PV = nRT$$

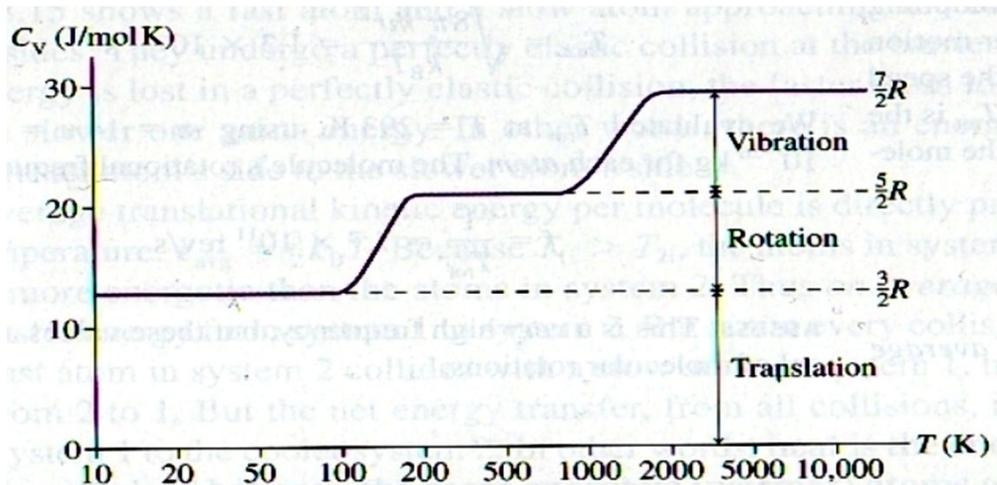
$$dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T \text{ si } C_V = \text{cste}$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR \text{ ou } C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

Capacité thermique d'un GPP

$$U = \frac{3}{2}nRT + U_{propre}(T) \Rightarrow C_V(T) \geq \frac{3}{2}nR$$

$C_V(T)$ dépend de la température car $U_{propre}(T)$ dépend de la température.. La courbe ci-contre représente la variation de la capacité thermique molaire du H_2 (gaz parfait diatomique) en fonction de la température obtenue de façon expérimentale. diatomique



$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \text{ pour } T \leq 100 \text{ K environ.}$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R \text{ pour } 100 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K environ.}$$

$$C_{V,m} = \frac{7}{2}R \text{ pour } T \geq 1000 \text{ K environ.}$$

Phase condensée (1)

Une phase condensée regroupe aussi bien un liquide (fluide très peu compressible) qu'un solide (quasi incompressible). On peut considérer que pour une phase condensée, une variation de pression n'a aucune influence sur la variation de volume. Il en est de même pour la température. Bien sûr, il s'agit **d'un modèle idéal**. Si on augmente suffisamment la pression, on peut comprimer de l'eau par exemple. De même, vous avez tous observé la dilatation d'un métal lorsqu'on augmente sa température. Dans le cadre de ce modèle idéal d'une phase condensée, on peut dire que **son volume reste constant quelle que soient sa température et sa pression**.

Equation d'état d'une phase condensée: $V = \text{constant} \quad \forall P, T$

On parle de phase condensée **incompressible et indilatable**.

Phase condensée (2)

L'énergie interne d'une phase condensée (solide ou liquide) incompressible **ne dépend que de la température** :

$$U = U(T)$$

$$dU = CdT = mcdT = nC_m dT$$

$$\Rightarrow \Delta U = C\Delta T = mc\Delta T = nC_m\Delta T \text{ si } C = \text{cste}$$

On utilise souvent pour les phases condensées l'énergie interne massique $u(T)$ et la capacité thermique à volume constant massique :

$$c_V = \frac{du}{dT}$$

Phase condensée (3)

On obtient une expression (macroscopique) identiquement formelle à celle des GP. Il faut noter cependant que la réalité microscopique est totalement différente. Dans une phase condensée, il existe de très fortes interactions entre les atomes constitutifs de cette phase. Dans un GP, il n'y a pas d'interaction entre les molécules. Pour une phase condensée idéale, le volume ne varie pas ce qui est bien sur très différent du cas des gaz. De plus les valeurs numériques des capacités thermiques sont très différentes pour une phase condensée et un GP. Pour la plupart des métaux, au dessus de 200 K environ (et en dessous des températures de fusion), on a $C_{V,m} \approx 3R \approx 25 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{cte}$. Quand la température tend vers zéro, $C_{V,m} \rightarrow 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Corps pur diphasé en équilibre

Changements d'état physique

- ❑ Un **corps pur** est un système composé d'une seule espèce chimique, par exemple l'eau (H_2O). Les systèmes tels que l'air ou l'eau salée ne sont pas des corps purs.
- ❑ L'**état physique** ou la **phase** d'un corps pur est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs d'état intensives sont continues: **état solide**, **liquide** ou **gazeux**.
- ❑ Lorsque la matière évolue d'un état physique (solide, liquide ou gaz) à un autre, on dit qu'il y a un changement d'état.

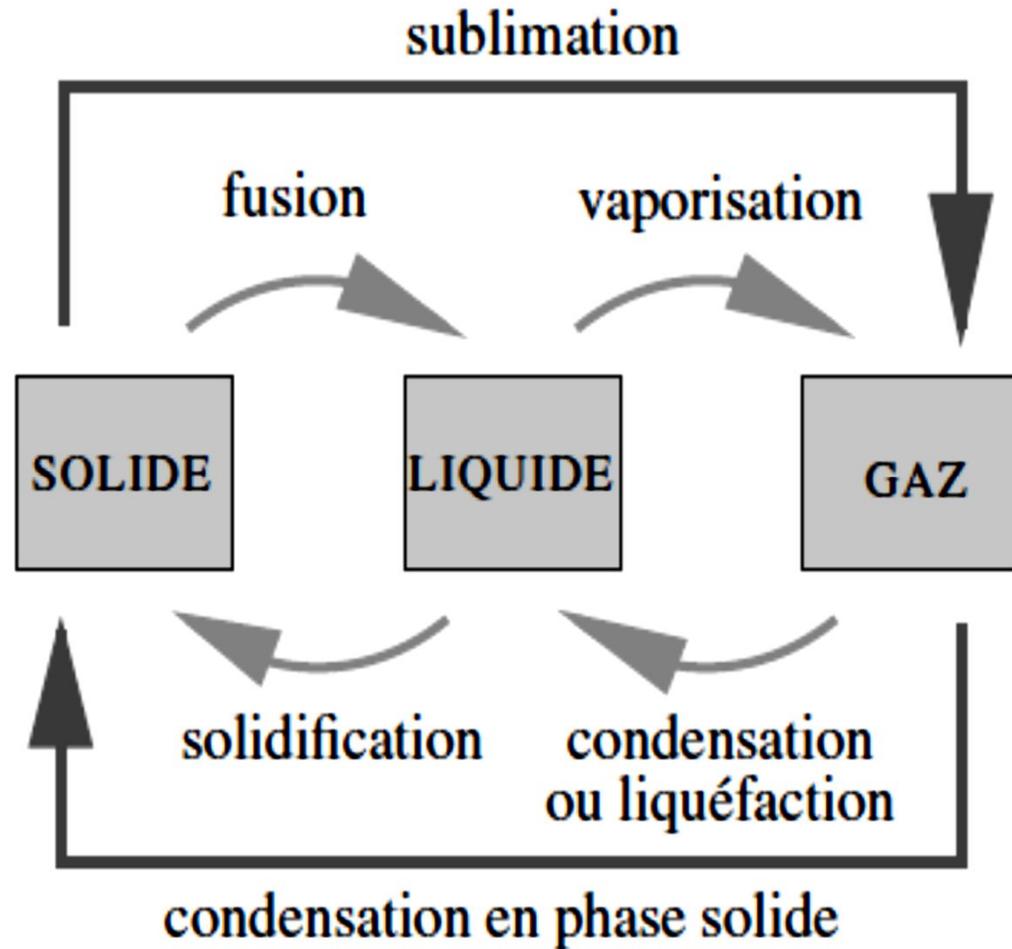


Diagramme d'équilibre (P, T) (1)

Pour décrire une phase, nous utilisons le couple de variables intensives (P, T). Suivant la valeur de T et de P , un corps pur sera dans tel ou tel état physique. Le diagramme ci-contre montre le domaine d'existence de chacune des trois phases à l'équilibre

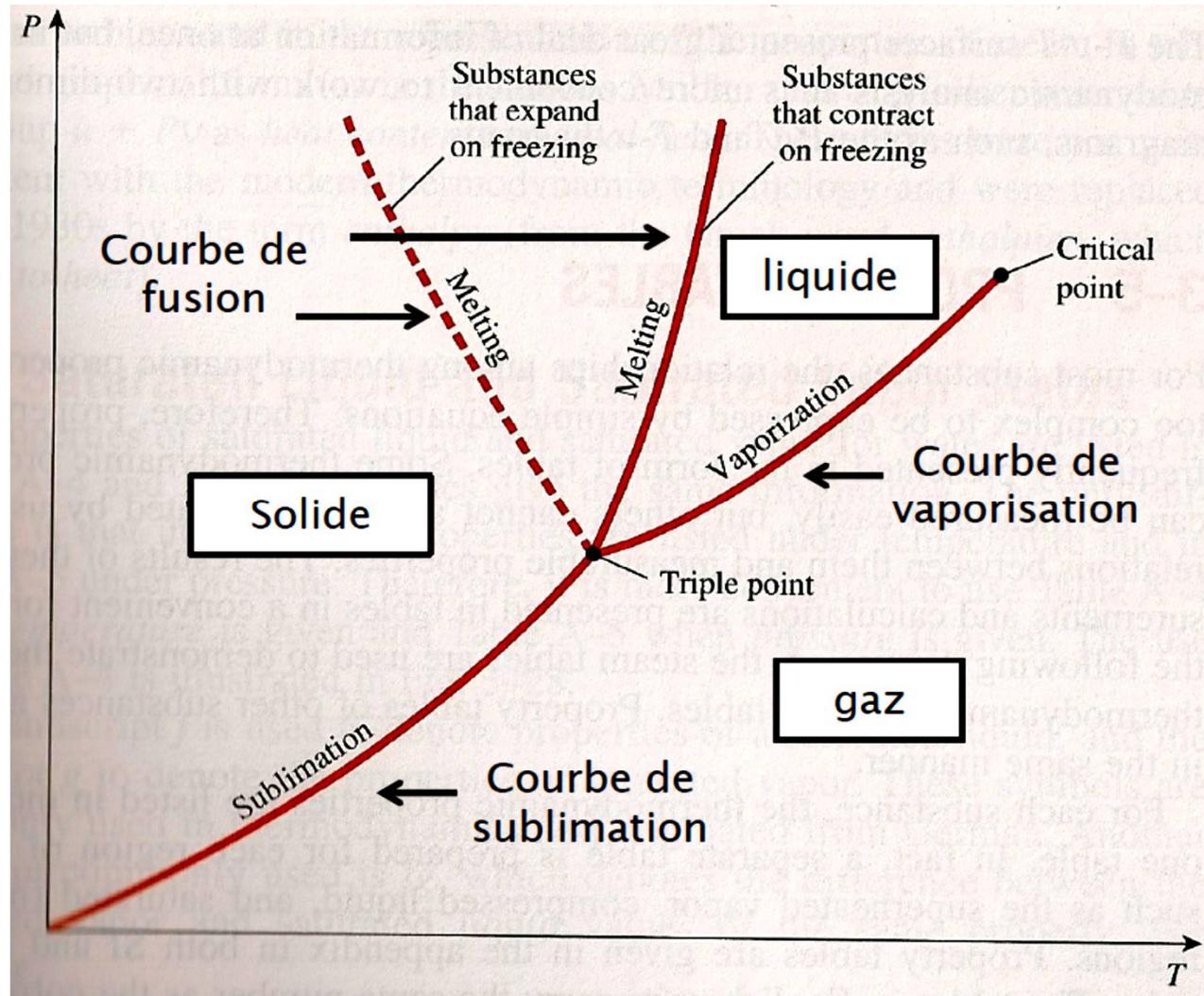


Diagramme d'équilibre (P, T) (2)

Le diagramme ci-contre montre le domaine d'existence de chacune des trois phases à l'équilibre (cas du dioxyde de carbone).

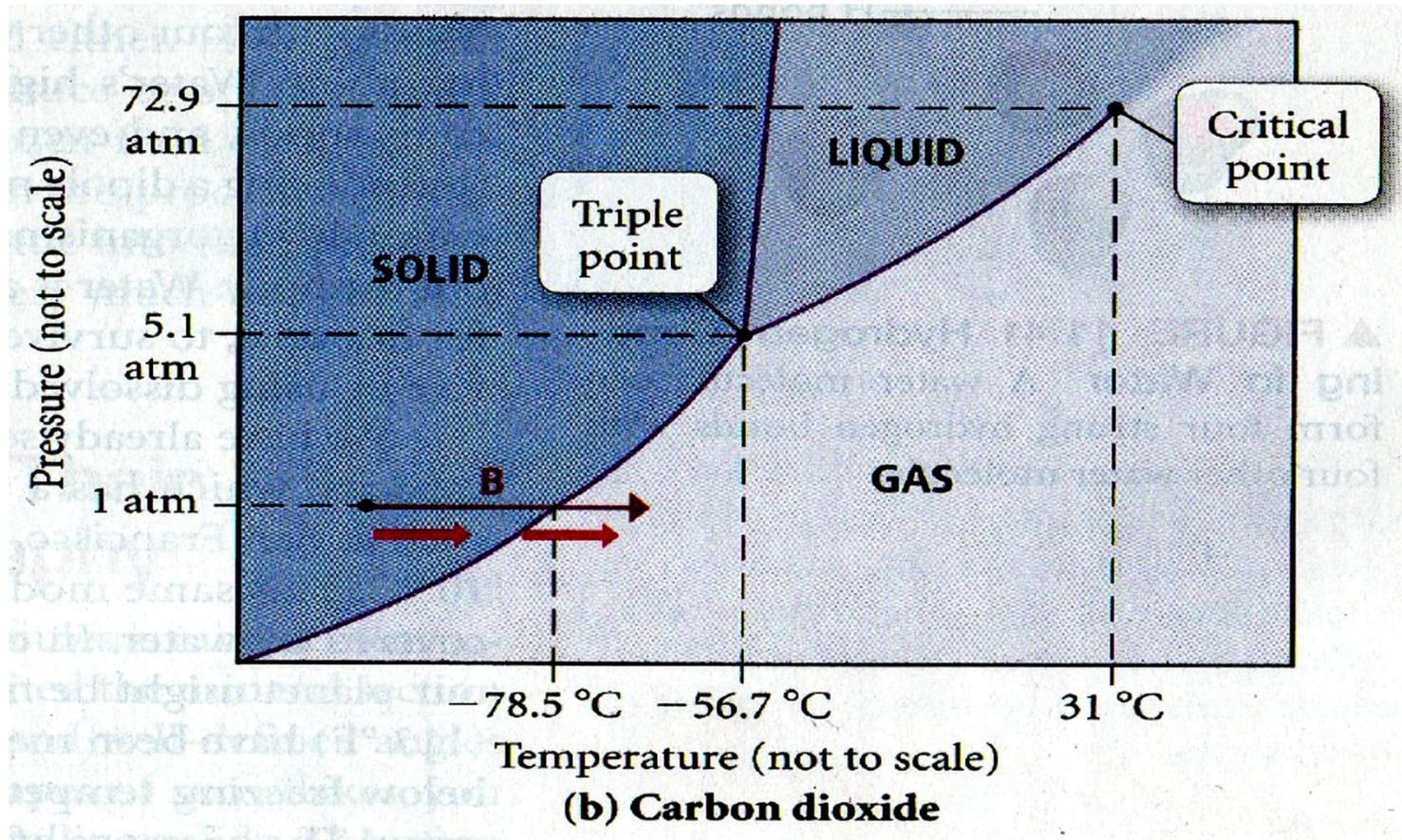


Diagramme d'équilibre (P, T) (3)

❑ Les domaines

Pour chacun des trois domaines principaux - solide, liquide, gaz – le diagramme représente les conditions de pression et de température pour lesquelles une **phase particulière est stable**.

❑ Les frontières

A la frontière entre deux domaines, il y a **coexistence de deux phases** pour une température et une pression données. Par exemple, sur le diagramme précédent, à une pression de 1 atm (1,013 bar), le dioxyde de carbone solide (la neige carbonique) ne peut coexister avec le dioxyde de carbone gazeux uniquement à $-78,5^{\circ}\text{C}$.

❑ Le point triple

Il s'agit de **l'unique point pour lequel les trois phases coexistent**. Ainsi pour chaque corps pur, il existe un unique couple (P, T) pour la coexistence des trois phases, pour le dioxyde de carbone, il s'agit du couple (5,1 atm; $-57,7^{\circ}\text{C}$).

Diagramme d'équilibre (P, T) (4)

□ Le point critique

Au-delà de ce point, la phase liquide et la phase gazeuse ne forment plus **qu'une unique phase** pour former ce qui est appelé **un fluide supercritique**. Dans notre exemple, ce point a pour coordonnées (72,9 atm; 31°C).

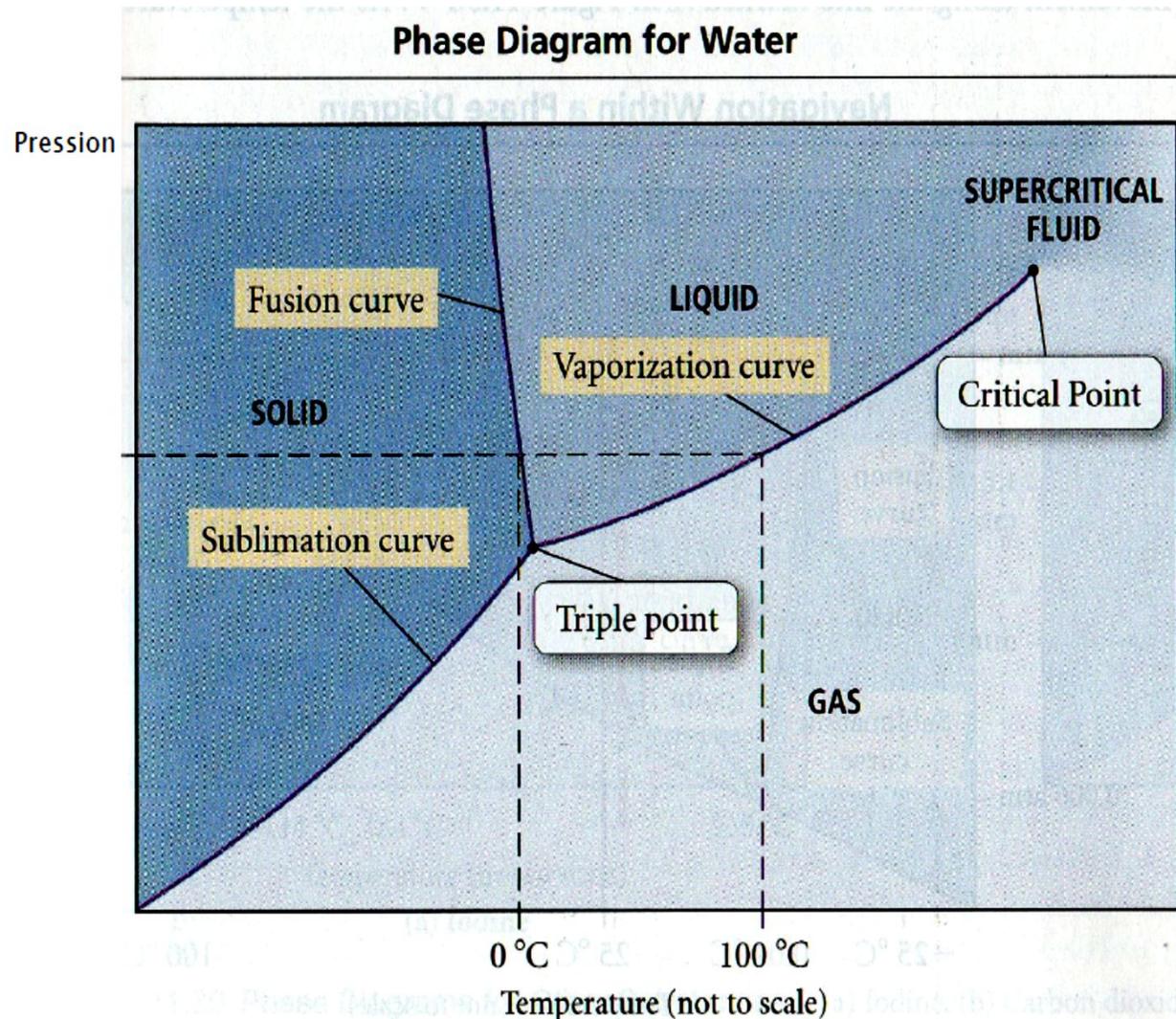
On peut suivre l'évolution d'un corps pur sur le diagramme d'équilibre quand on change la température et la pression. Prenons l'exemple du dioxyde de carbone que l'on va chauffer sous pression constante de 1 atm (voir diagramme). La température du solide va progressivement augmenter jusqu'à -78,5°C. A partir de là, il y a une transition de phase solide-gaz (sublimation). La température reste constante jusqu'à ce que tout le solide se soit transformé en gaz. Ensuite, la température du gaz va pouvoir augmenter.

Diagramme d'équilibre (P, T) (5)

L'eau est un cas très particulier.

Par rapport aux autres corps purs, la frontière entre la phase solide et la phase liquide a une pente négative. Cela se traduit par le fait que la masse volumique de l'eau solide (la glace) est plus faible que celle de l'eau liquide, les icebergs flottent sur les océans. En général, un corps solide est plus dense que le corps liquide correspondant.

Avec l'eau, seul le bismuth a une phase solide moins dense que sa phase liquide, il a donc un diagramme d'équilibre (P,T) similaire à celui de l'eau.



Variation d'état d'un système diphasé (1)

On considère un système Σ en équilibre thermodynamique constitué par un corps pur simultanément sous deux phases différentes I et II .
Quelles sont les variables d'état nécessaires pour décrire ce système à l'équilibre ?

Si l'on connaît la température T du système Σ on connaît sa pression puisqu'elle est nécessairement égale à $P_{I,II}(T)$, pression d'équilibre entre les phases I et II . De même si l'on connaît la pression P du système Σ on connaît sa température T puisqu'elle est telle que $P_{I,II}(T) = P$.

Il faut un paramètre qui donne la proportion des phases I et II dans le système Σ . On peut préciser les masses m_I et m_{II} respectives des deux phases, la masse du système étant $m = m_I + m_{II}$.

Variation d'état d'un système diphasé (2)

On peut aussi donner les quantités de matière n_I et n_{II} respectives des deux phases, la quantité de matière du système étant $n = n_I + n_{II}$.

On utilise souvent les titres massiques w_I et w_{II} respectives des phases I et II dans le système définis par :

$$w_I = \frac{m_I}{m_I + m_{II}}$$

et

$$w_{II} = \frac{m_{II}}{m_I + m_{II}}$$

ou les titres molaires :

$$x_I = \frac{n_I}{n_I + n_{II}}$$

et

$$x_{II} = \frac{n_{II}}{n_I + n_{II}}$$

Variation d'état d'un système diphasé (3)

Ces titres vérifient les relations :

$$w_I + w_{II} = 1$$

et

$$x_I + x_{II} = 1$$

De plus, M étant la masse molaire du corps pur considéré, on a :

$$\left. \begin{array}{l} m_I = n_I M \\ m_{II} = n_{II} M \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} w_I = x_I \\ w_{II} = x_{II} \end{cases}$$

L'état d'un échantillon de corps pur diphasé comportant les phases I et II est entièrement déterminé par les variables d'état suivantes :

- température T
- masse m ou quantité de matière n
- titre massique (ou molaires) x_{II} de la phase II .

Variation d'état d'un système diphasé (4)

Par exemple si l'on connaît (T, m, x_{II}) on en déduit :

- la pression qui est nécessairement : $P_{I,II}(T) = P$

- les masses des deux phases :

$$m_I = (1 - x_{II})m \quad \text{et} \quad m_{II} = x_{II}m$$

- les volumes des deux phases : $V_I = m_I v_I = (1 - x_{II})m v_I$ et $V_{II} = m_{II} v_{II} = x_{II}m v_{II}$ en notant v_I et v_{II} les volumes massiques respectifs des deux phases, et le volume du système :

$$V = V_I + V_{II} = m(1 - x_{II})v_I + x_{II}m v_{II}$$

- le volume massique global du système :

$$v = \frac{V}{m} = (1 - x_{II})v_I + x_{II}v_{II}$$

Variation d'état d'un système diphasé (5)

Remarque : le volume massique ou le volume molaire sera toujours une donnée. Dans le cas d'une phase gaz en équilibre avec une phase condensée I , soit c'est une donnée, soit on le calcule, en faisant l'hypothèse que c'est un gaz parfait, par l'une des formules :

$$v_G = \frac{RT}{MP_{I-G}(T)}$$

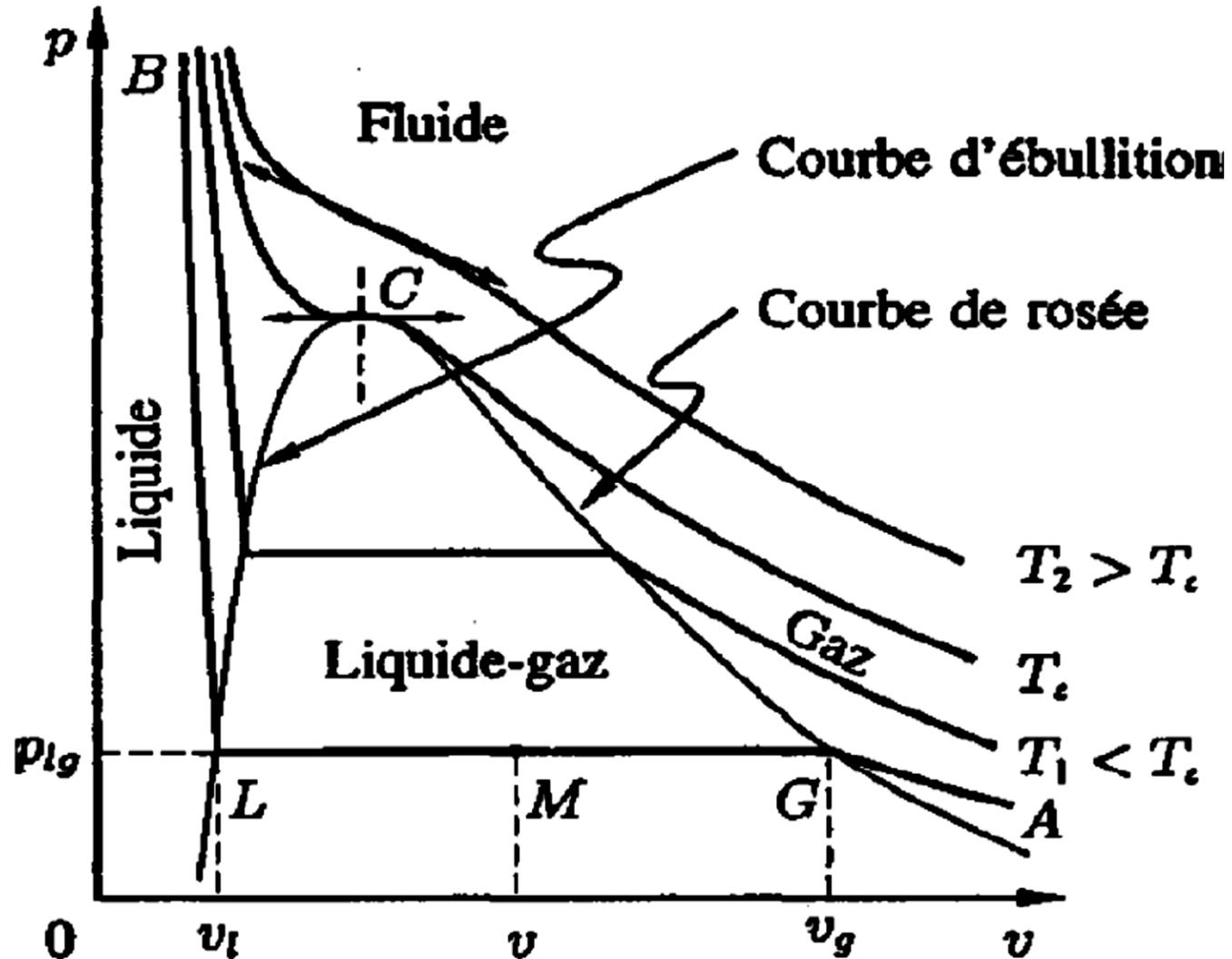
ou

$$V_{m,G} = \frac{RT}{P_{I-G}(T)}$$

Etude de l'équilibre Liquide-Gaz

Isothermes d'Andrews (1)

Le diagramme ci-contre est un diagramme de Clapeyron, pression en fonction du volume massique en m^3kg^{-1} . Nous allons décrire la courbe BLMGA qui constitue une **détente isotherme**, il s'agit d'une **isotherme d'Andrews**.



Isothermes d'Andrews (2)

Parcours BL

On est dans le domaine de l'eau liquide. On diminue la pression, le volume massique de l'eau liquide augmente faiblement car cette dernière est faiblement compressible.

Point L

La pression a assez diminué pour que la première trace de vapeur d'eau puisse se former. On arrive au niveau de la **courbe d'ébullition**.

Parcours MG

Il s'agit de la transition de phase, il y a **équilibre entre les deux phases liquide et vapeur** (on parle de **vapeur saturante**). La transition de phase a lieu **à pression et température constantes**.

Isothermes d'Andrews (3)

Point G : La dernière trace d'eau liquide disparaît, on arrive au niveau de la **courbe de rosée**.

Parcours GA:

On est entièrement dans le domaine de la phase vapeur (on parle de **vapeur sèche**). La baisse de pression se traduit par une augmentation importante du volume massique car la vapeur (un gaz) est très compressible.

Nous avons suivi une isotherme à une température inférieure à la température du point critique $T < T_C$. Si nous suivons une isotherme avec $T > T_C$, **nous n'allons pas observer de changement de phase puisque nous sommes dans le domaine du fluide supercritique qui ne constitue qu'une seule phase.**

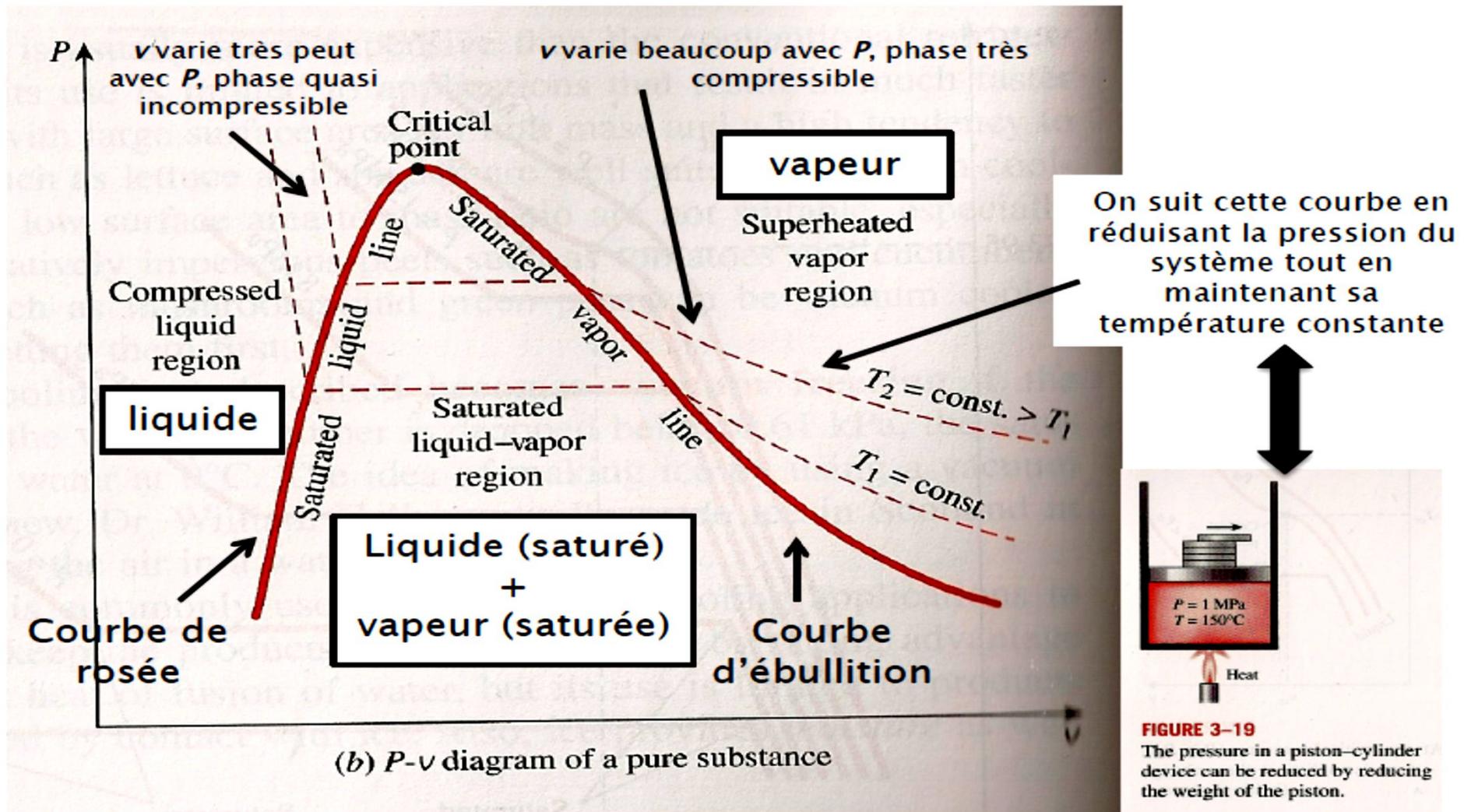
Isothermes d'Andrews (4)

L'isotherme critique présente au point C un point d'inflexion à tangente horizontale. On a donc au point C :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

Ces deux égalités permettent de déterminer les coordonnées du point critique C d'un fluide d'équation $f(P, V, T) = 0$.

Isothermes d'Andrews (5)



Théorème des moments (1)

Soit x la fraction massique de la vapeur dans le mélange binaire liquide-vapeur :

$$x = \frac{m_{\text{vapeur}}}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_{\text{vapeur}}}{m_{\text{vapeur}} + m_{\text{liquide}}}$$

Dans le mélange binaire:

$$V_t(\text{volume total}) = V_\ell(\text{volume liquide}) + V_g(\text{volume gaz})$$

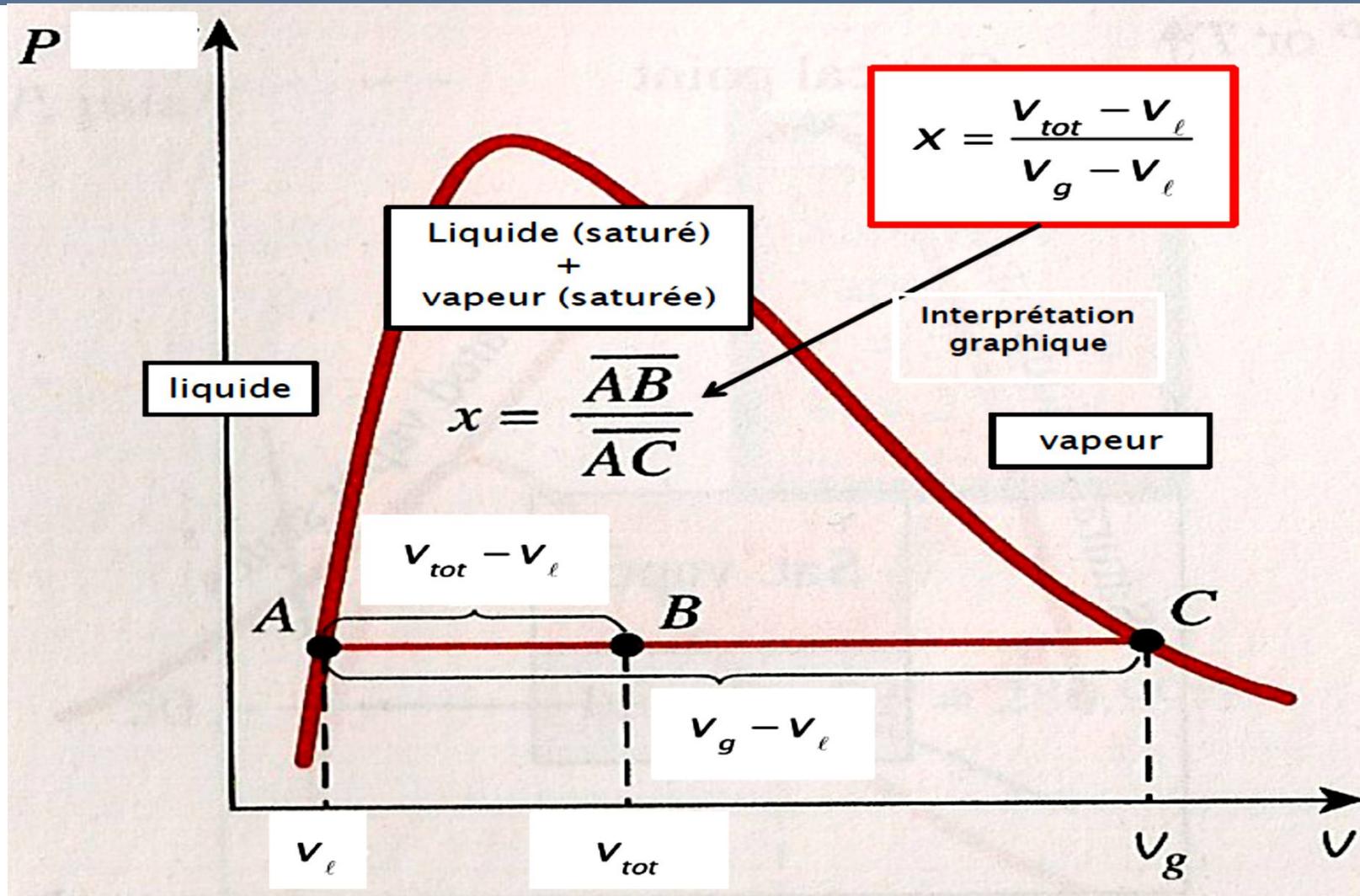
$$V_t = m_t v_t = m_\ell v_\ell + m_g v_g = (m_t - m_g) v_\ell + m_g v_g$$

Divisons V_t par m_t on a $v_t = (1 - x)v_\ell + xv_g$

$$x = \frac{V_{\text{tot}} - V_\ell}{V_g - V_\ell}$$

$$x_\ell = \frac{V_g - V_{\text{tot}}}{V_g - V_\ell}$$

Théorème des moments (2)



Théorème des moments (3)

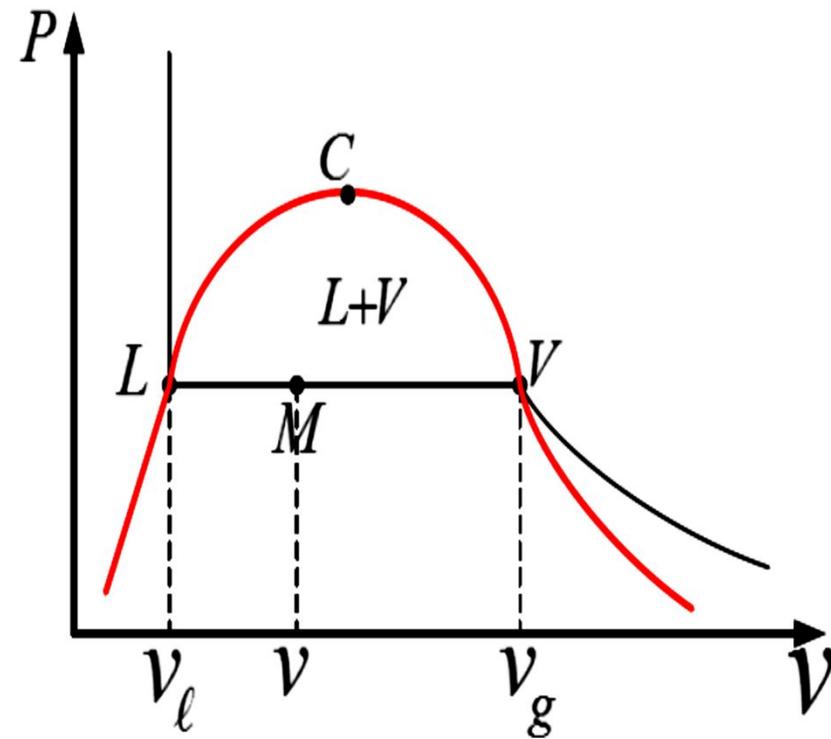
Pour un équilibre liquide-vapeur donné en un point M , les fractions massiques de liquide et de vapeur en équilibre sont :

$$x_\ell = \frac{MV}{LV} \quad \text{et} \quad x_v = \frac{LM}{LV}$$

où L et V sont les extrémités de la courbe de saturation.

✓ $LM =$ longueur d'un segment
 $= v - v_\ell$

✓ $MV =$ longueur d'un segment
 $= v_g - v$



✓ $LV =$ longueur d'un segment
 $= v_g - v_\ell$