

Résumé de cours – TH1 – Bases de la Thermodynamique – 1/2

Objectif : → Etude des systèmes constitués de milliards de particules – Impossibilité d'appliquer la méca classique !!!

I. Description de la Matière - II. Description du Système

Corps Pur : Corps Pur Simple = He, Fe, O₂, S₈, Br₂
Corps Pur Composé = NaCl, H₂O, CO₂, ...

Etats de la Matière :

GAZ	LIQUIDE	SOLIDE
=> Etat Désorganisé Volume s'adapte Forme s'adapte	=> Semi-organisé Volume fixe Forme s'adapte	Organisé (Cristal) Volume Fixe Forme Fixe

ETAT FLUIDE => Déformable

PHASE CONDENSE → Quasi-incompressible

Densité : $\begin{cases} \rho_{air} = 1,25 \text{ g.L}^{-1} \\ \rho_{vap} = 0,76 \text{ g.L}^{-1} \end{cases}$ $\rho_{eau} = 1 \text{ kg.L}^{-1}$ $\rho_{glace} = 0,917 \text{ kg.L}^{-1}$

Echelles d'observation :

MICROSCOPIQUE	MESOSCOPIQUE	MACROSCOPIQUE
Taille Atome 1A = 10 ⁻¹⁰ m Matière Discontinue NON MESURABLE	Intermédiaire 10 ⁻⁵ / 10 ⁻⁶ m Matière Continue Mesurable – LOCAL	Taille Humaine 1 mm ... Matière Continue Mesurable – GLOBAL

Système : => 2 Tyes d'échanges possibles = MATIERE et CHALEUR

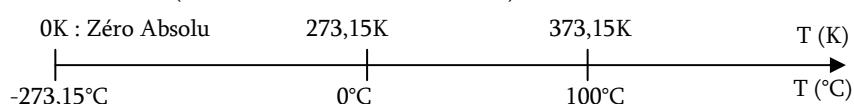
Déf : $\begin{cases} - \text{Système ouvert :} & \text{Transfert de matière possible (ET/OU d'énergie thermique)} \\ - \text{Système fermé :} & \text{PAS de transfert de matière possible (transfert thermique possible)} \\ - \text{Système isolé :} & \text{PAS de transfert de matière NI d'énergie thermique} \end{cases}$

=> TOUJOURS DEFINIR LE SYSTEME PAR SA SURFACE DE CONTROLE ET SA NATURE !!!

Intensif / Extensif : Extensif = Additif Intensif = Extensif/Extensif = Non Additif

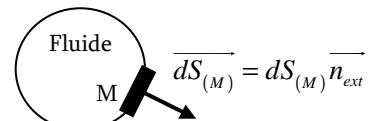
EXTENSIVE	INTENSIF - VOLUMIQUE	INTENSIF - MASSIQUE	INTENSIF - MOLAIRE
Volume V (en L ou m ³) $\Rightarrow V = \int v dm = \int V_m dn$	---	Volume Massique $v = V/m$ (en m ³ .kg ⁻¹)	Volume Molaire $V_m = V/n$ (L.mol ⁻¹)
Masse m (en kg) $\Rightarrow m = \int \rho d\tau = \int M dn$	Masse Volumique $\rho = m/V$ (kg.L ⁻¹)	---	Masse Molaire $M = m/n$ (g.mol ⁻¹)
Nombre de particules N (sans unité)	Densité Particulaire $n_V = N/V$ (en m ⁻³)		$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Quantité n (en mol) $N = n \times N_A$	Densité Molaire (gaz) $n^* = n/V$ (mol.L ⁻¹)	Concentration (Solution) $[X] = n/V$ (en mol.L ⁻¹)	---

Température : => Echelle de KELVIN (Lord Kelvin = William Thomson)



Pression : => Force Surfacique :

$$\begin{cases} d\vec{F} = P \cdot d\vec{S} = P \cdot dS \cdot \vec{n}_{ext} \\ P_{(M)} = \frac{dF}{dS} \end{cases}$$



\vec{dS} = Vecteur surface élémentaire = Orthogonal à la surface / Orienté vers l'extérieur

Unités : $\begin{cases} - \text{Pascal (Pa)} & = \text{Unité du SI} & \Rightarrow 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} \\ - \text{Bar (bar)} & = \text{Unité plus pratique} & \Rightarrow 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \\ - \text{Atmosphère (atm)} & = \text{Pression ambiante} & \Rightarrow 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1013 \text{ hPa} \\ - \text{PSI (psi)} & = \text{Pound Per Square Inch} & \Rightarrow 1 \text{ bar} = 14,5 \text{ psi} \text{ (livre / pouce carré)} \end{cases}$

CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression :
CSTP : Conditions Standard de Température et de Pression ;

T = 0°C et P = 1atm = 1013hPa
T = 25°C et P = 1bar = 1000hPa

Résumé de cours – TH1 – Bases de la Thermodynamique – 2/2

III. GPM = Gaz Parfait Monoatomique

Observations Expérimentales

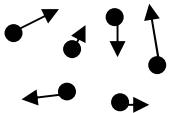
1670 → BOYLE MARIOTTE : N, T fixée => Produit PV = cstte

1800 → GAY-LUSSAC : Produit PV ne dépend pas de la nature du gaz, mais n'est fonction que de la température.

1810 → AVOGADRO-AMPERE : Produit PV, à T fixée est proportionnel au nombre de molécules N.

GP:

- Molécules Ponctuelles = Dimension négligeable devant les distances qui les séparent
- Sans interactions à distance = Molécules suffisamment éloignées pour ne pas interagir
- => Que chocs entre les particules = Cas Limite vérifié par TOUS LES GAZ A FAIBLE PRESSION !!!



Equation d'ETAT :

$$PV = nRT$$

Avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits

Ou :

$$PV = Nk_B T$$

Avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = R / N_A$ la constante de Boltzmann

Ou :

$$Pv = rT$$

Avec $r = R / M$ la constante des GP massique (dépend du gaz)

Rmq :

=> Volume molaire :

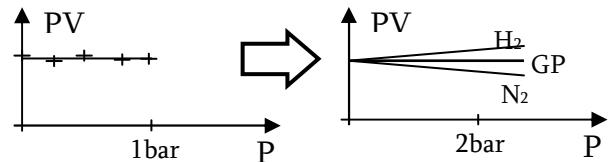
$$\left\{ \begin{array}{l} V_m = V / n = RT / P = 22.4 \text{ L.mol}^{-1} \text{ à } 1 \text{ atm / } 0^\circ\text{C} \\ V_m = V / n = RT / P = 24.8 \text{ L.mol}^{-1} \text{ à } 1 \text{ bar / } 25^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow V_m \text{ NE DEPEND PAS DU GAZ ETUDIE} = \text{Un NB de Particule de n'importe quel GAZ occupe le même V !}$$

IV. Fluide Réels

Mesures expérimentales

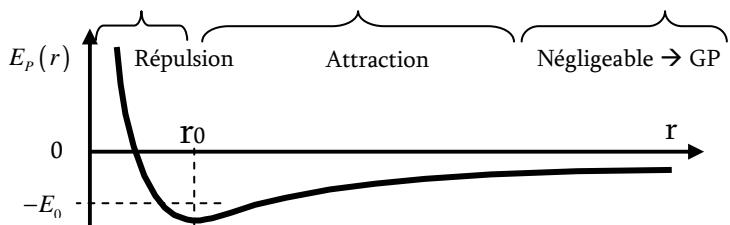
=> La loi PV = Cstte plus valable à Haute Pression



Interactions microscopiques

Longue distance	Moyenne distance	Courte Distance
Interaction négligeable (GP)	Force ATTRACTIVE (électrique)	Force REPULSIVE

Tracé de l'énergie potentielle :



Equation de VAN DER WAALS

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

Paramètres :

- Covolume b = Volume molaire minimal des particules (on peut comprimer jusqu'à une limite)
(Modélise le fait que les particules ne sont pas ponctuelles)
- Pression Moléculaire = Pression interne = $P_{moléculaire} = -a / V^2$, qui diminue la pression totale
(Modélise les interactions à distance entre particules, qui les retient et limite P)

$$\text{Ainsi : } P = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V^2} = P_{cinétique} + P_{moléculaire} = \text{"Chocs - Interaction"} < P_{cinétique}$$

Coefficients Thermoélastiques

- Coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

(en K^{-1})

$$\alpha \approx \frac{\Delta V / V}{\Delta T} = \frac{\text{Augm Relative Volume}}{\text{Augm Température}}$$

=> De combien de pourcents le fluide va se dilater par augmentation de température (1K)

- Coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

(en Pa^{-1})

$$\chi_T \approx \frac{-\Delta V / V}{\Delta P} = \frac{\text{Dimin Rel Volume}}{\text{Augm Pression}}$$

Phases Condensées :

Modèle Classique = INCOMPRESSIBLE ET INDILATABLE

Ainsi :

$$\Rightarrow V = Cstte \Rightarrow \begin{cases} \alpha \approx 0 \\ \chi_T \approx 0 \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Valeurs Réelles pour l'eau} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 3.10^{-4} \text{ K}^{-1} \\ \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T 3.10^{-10} \text{ Pa}^{-1} = 3.10^{-5} \text{ bar}^{-1} \end{array} \right.$$