

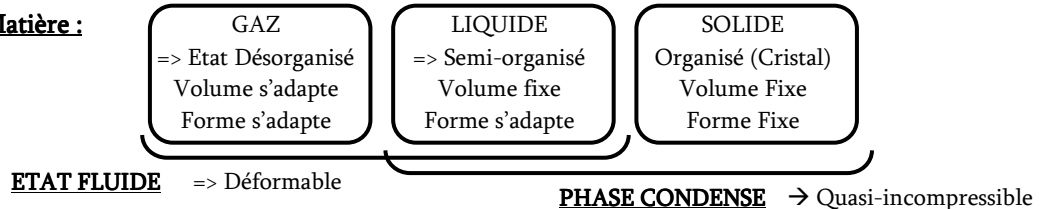
# Résumé de cours – TH1 – Bases de la Thermodynamique – 1/2

**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, O<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, Br<sub>2</sub>  
Corps Pur Composé = NaCl, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ...

**Etats de la Matière :**



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

**Echelles d'observation :**

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

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

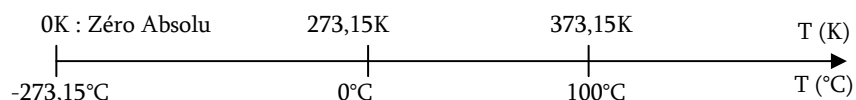
Déf :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{- Système ouvert : Transfert de matière possible (ET/OU d'énergie thermique)} \\ \text{- Système fermé : PAS de transfert de matière possible (transfert thermique possible)} \\ \text{- Système isolé : PAS de transfert de matière NI d'énergie thermique} \end{array}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

=> 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 <sup>3</sup> ) ⇒ $V = \int v dm = \int V_m dn$	---	Volume Massique $v = V/m$ (en m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> )	Volume Molaire $V_m = V/n$ (L.mol <sup>-1</sup> )
Masse m (en kg) ⇒ $m = \int \rho d\tau = \int M dn$	Masse Volumique $\rho = m/V$ (kg.L <sup>-1</sup> )	---	Masse Molaire $M = m/n$ (g.mol <sup>-1</sup> )
Nombre de particules N (sans unité)	Densité Particulaire $n_v = N/V$ (en m <sup>-3</sup> )		$N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Quantité n (en mol) $N = n \times N_A$	Densité Molaire (gaz) $n^* = n/V$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentration (Solution) $[X] = n/V$ (en mol.L <sup>-1</sup> )	---

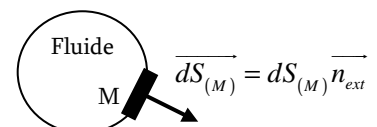
**Température :** => Echelle de KELVIN (Lord Kelvin = William Thomson)



**Pression :** => Force Surfaique :

$$\vec{dF} = P \cdot \vec{dS} = P \cdot dS \cdot \vec{n}_{ext}$$

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



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

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

CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression :

T = 0°C et P = 1atm = 1013hPa

CSTP : Conditions Standard de Température et de Pression ;

T = 25°C et P = 1bar = 1000hPa

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

## III. GPM = Gaz Parfait Monoatomique

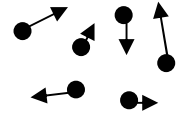
### Observations Expérimentales

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  $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$  la constante des gaz parfaits   
 Ou :  $PV = Nk_B T$  Avec  $k_B = 1,38.10^{-23} J.K^{-1} = R / N_A$  la constante de Boltzmann   
 Ou :  $Pv = rT$  Avec  $r = R / M$  la constante des GP massique (dépend du gaz)

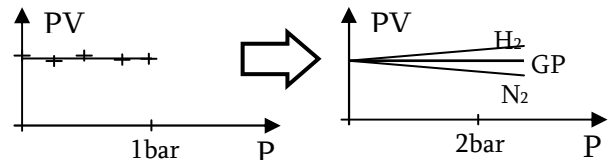
Rmq : => Volume molaire :  $\begin{cases} V_m = V / n = RT / P = 22.4 L.mol^{-1} & \text{à } 1 atm / 0^{\circ}C \\ V_m = V / n = RT / P = 24.8 L.mol^{-1} & \text{à } 1 bar / 25^{\circ}C \end{cases}$

=>  $V_m$  NE DEPEND PAS DU GAZ ETUDIE = Un NB de Particule de n'importe quel GAZ occupe le même V !

## IV. Fluide Réels

### Mesures expérimentales

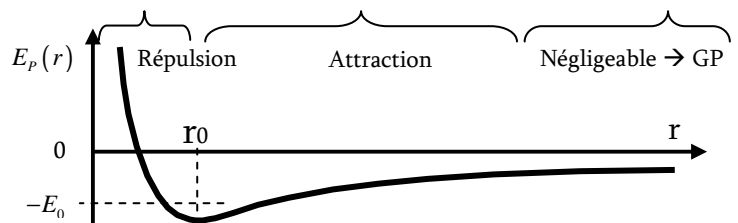
=> La loi PV = Cstte plus valable à Haute Pression



### 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

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

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

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

### Coefficients Thermoélastiques

- Coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{en } K^{-1})$$

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

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

- Coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{en } Pa^{-1})$$

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

### Phases Condensées :

Modèle Classique = **INCOMPRESSIBLE ET INDILATABLE**

Ainsi :

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

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