

Thermodynamique - Chapitre 1 : Description d'un système thermodynamique

Ce qu'il faut retenir...

DEFINITIONS :

Grandeur extensive = grandeur proportionnelle à la taille du système et définie pour l'ensemble du système.

Exemples : masse, volume, énergie...

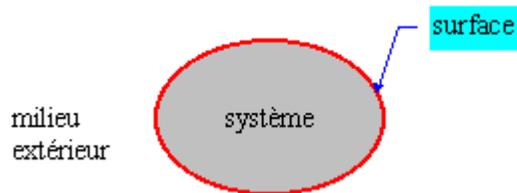
Grandeur intensive = grandeur indépendante de la taille du système et définie en chaque point du système.

Exemples : pression, température, masse volumique, concentration...

Le rapport de deux variables extensives est une variable intensive.

Système thermodynamique :

Système + milieu extérieur = Univers



Nature du système	Nature des transferts avec le milieu extérieur	Exemples
Isolé	Aucun échange	Univers
Fermé	Echange d'énergie uniquement	Réacteur clos
Ouvert	Echange de matière avec ou sans échange d'énergie	Fusée

Les grandeurs caractérisant les propriétés macroscopiques instantanées d'un système thermodynamique sont appelées paramètres d'état. *Exemples : P, T, V, n...*

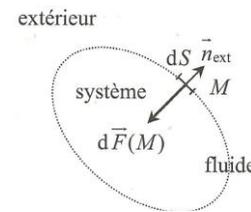
Relation entre paramètres = équation d'état

Une **fonction d'état** est une fonction dont la valeur ne dépend que de l'état macroscopique du système. La variation d'une fonction d'état ne dépend donc pas du chemin suivi. *Exemple : énergie potentielle*

FORCE DE PRESSION :

La **pression P** représente la force moyenne par unité de surface qui s'exerce à l'intérieur d'un fluide ou sur une paroi.

Unités : Pascal, bar (1bar = 10⁵Pa), atmosphère (1 atm = 1,013 bar),



Le système subit de la part du fluide extérieur une force de pression :

$$\vec{F}(M) = - \iint_S P dS \vec{n}_{ext}$$

Notion de pression extérieure : On définit la pression extérieure comme étant la pression associée à la résultante des forces extérieures s'exerçant sur une paroi.

EQUILIBRE :

On dit qu'un système est en équilibre lorsque tous ses paramètres d'état demeurent constants au cours du temps et s'il n'y a aucun échange entre le système et le milieu extérieur.

Deux systèmes sont en équilibre thermique quand leurs températures sont égales.

Deux systèmes sont en équilibre mécanique quand leurs pressions sont égales.

LA MATIERE :

Le corps pur : Un corps pur est un constituant unique caractérisé par une formule chimique définie. (Contraire : mélange)

L'état d'équilibre thermodynamique d'un corps pur monophasé est complètement décrit par la donnée de deux variables macroscopiques à choisir parmi P, T, V, ...

Les différents états :

SOLIDE	FLUIDE	
	LIQUIDE	GAZ
Etat compact ordonné	Etat désordonné : les molécules sont libres de se mouvoir les unes par rapport aux autres	
Forces d'interaction fortes	Forces d'interaction assez faibles	Forces d'interaction très faibles
Volume et forme propres	Volume propre Pas de forme propre : peut s'écouler et prendre la forme du récipient qui le contient	Ni volume ni forme propre : un gaz diffuse dans tout l'espace qui lui est offert
<i>Fer à 20°C : $\rho \approx 7874 \text{ kg.m}^{-3}$</i>	<i>Eau sous 1bar et 20°C : $\rho \approx 1000 \text{ kg.m}^{-3}$.</i>	<i>Air sous 1bar et 20°C : $\rho \approx 1 \text{ kg.m}^{-3}$.</i>

ENERGIE INTERNE : $U = E_c^m + E_p^{\text{int}}$, fonction d'état extensive.

E_c^m : Energie cinétique microscopique (agitation)

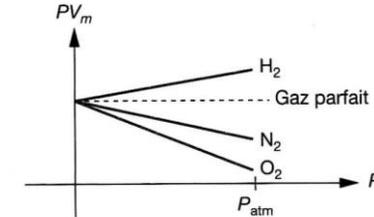
E_p^{int} : Energie potentielle des forces intérieures

MODELE DU GAZ PARFAIT :

Equation d'état : $PV = nRT$

P : pression en Pa, V : volume en m^3 , n : quantité de matière en mol, T : température absolue en K $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, constante des gaz parfaits

Loi de Boyle Mariotte : à n et T constant, $PV = \text{Cte}$, indépendamment du gaz.



En pratique, un gaz se comporte comme un gaz parfait sous faibles pression (quelques bars au maximum).

Modèle microscopique : Molécules ponctuelles sans interactions à distance entre elles, $U = E_c^m$.

1^{ère} loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

	$U(T)$	C_V	C_{Vm}
Gaz parfait monoatomique	$\frac{3}{2}nRT$	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{3}{2}R$
Gaz parfait diatomique	$\frac{5}{2}nRT$	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{5}{2}R$

C_V est la capacité thermique à volume constant, en J.K^{-1} .

C_{Vm} est la capacité thermique molaire à volume constant, en $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Variation d'énergie interne entre un état initial et un état final :

$$\Delta U = U_f - U_i = C_V (T_f - T_i)$$

EQUILIBRE D'UN CORPS PUR SOUS PLUSIEURS PHASES :

Une phase est une partie d'un système thermodynamique où les paramètres d'état intensifs varient de façon continue. Lors d'une transition de phase, les variables intensives subissent **une discontinuité**.

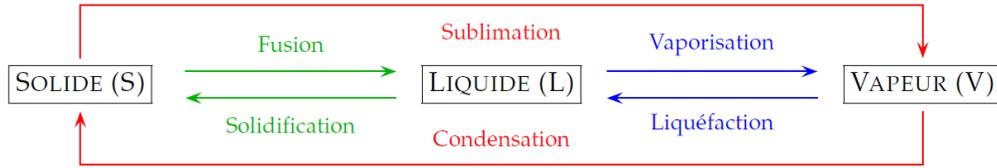


Diagramme de phase d'un corps pur : P(T)

Courbe d'analyse thermique $T = f(\text{temps})$ à $p = Cte$

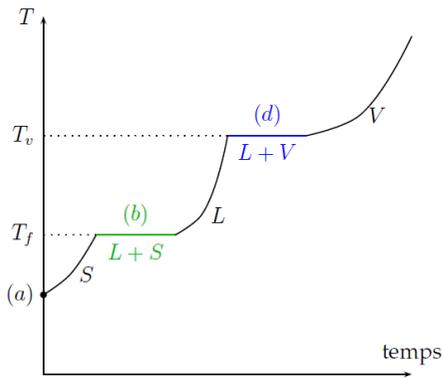
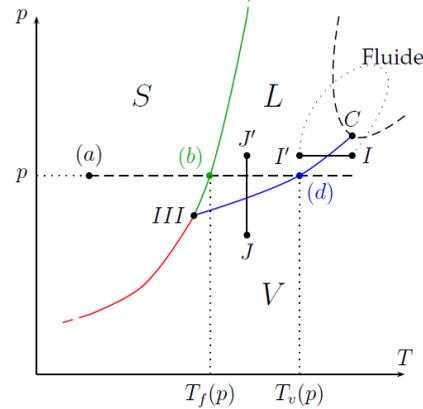


Diagramme d'état $p = f(T)$ (pas à l'échelle)



Légende du diagramme d'état :

- : courbe de fusion correspondant à l'équilibre solide \rightleftharpoons liquide ; **illimitée**
- : courbe de vaporisation correspondant à l'équilibre liquide \rightleftharpoons vapeur ; **limitée**
- : courbe de sublimation correspondant à l'équilibre solide \rightleftharpoons vapeur.

Les 3 courbes sont des courbes d'équilibre qui délimitent les domaines d'existence de 2 phases.

Les pentes des courbes de vaporisation et de sublimation sont positives, celle de la courbe de fusion est souvent positive mais peut être négative (cas de l'eau).

Pour une pression donnée, 2 phases ne peuvent coexister qu'à une température déterminée et inversement.

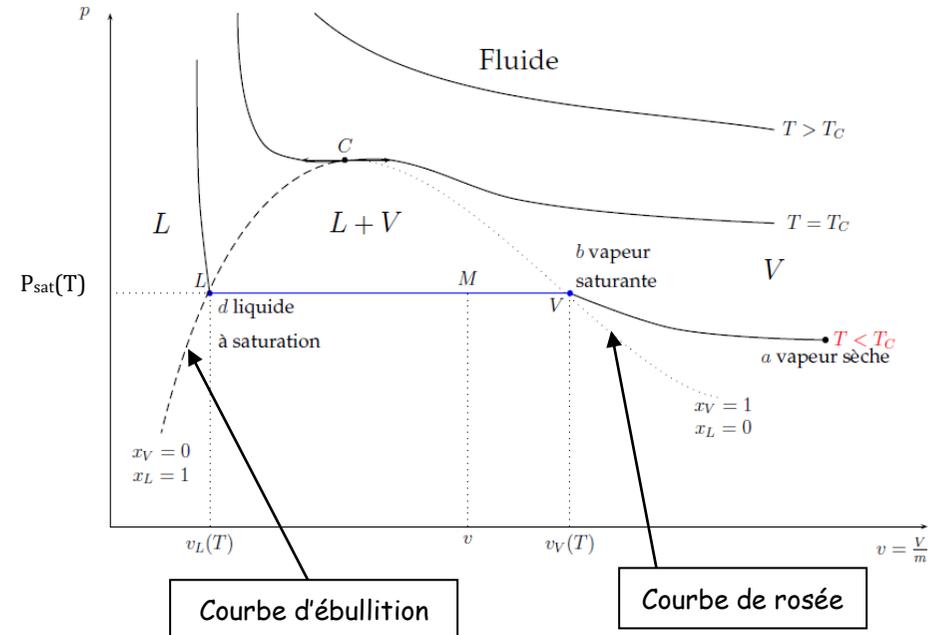
Le point triple T : les trois états coexistent.

Le point critique C : limite la courbe de vaporisation, point au-delà duquel le liquide et la vapeur ne sont plus différenciables, on parle alors d'état fluide.

Equilibre liquide-vapeur : isothermes d'Andrews

On réalise une compression isotherme en partant de la vapeur sèche en a.

- a \rightarrow b : compression de la vapeur sèche, si la vapeur se comporte comme un gaz parfait, courbe = portion d'hyperbole
- b : apparition de la première goutte de liquide : **vapeur saturante**.
- b \rightarrow d : **palier de liquéfaction**, la vapeur se liquéfie progressivement, il y a équilibre liquide - vapeur, $P = P_{\text{sat}}$, pression de vapeur saturante.
- **La pression de vapeur saturante à une température T est la pression maximale de la phase vapeur à la température considérée.**
- d : la dernière goutte de vapeur disparaît : **liquide à saturation**.
- d \rightarrow e : compression du liquide, comme celui-ci est quasi incompressible, la pente de l'isotherme est importante.



Titre en vapeur :
$$x_v = \frac{LM}{LV} = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}$$