

# Bases de la thermodynamique

L'étude des transferts thermiques et dynamiques

Elle née de la révolution industrielle, XIX<sup>e</sup> siècle.

- Sadi Carnot 19<sup>e</sup>
- Joule 18<sup>e</sup>
- Watt 19<sup>e</sup>
- Lavoisier 18<sup>e</sup>

## I Généralités

### 1 Définitions

def corps pur

Un seul constituant. Contraire d'un mélange

def

- solide: compact & ordonné, incompressible
- liquide: compact & désordonné, incompressible
- gazeux: dispersé & désordonné

def phase incompressible

Le volume est peu sensible aux variations de pression.

def Échelle d'observation

- macroscopique:
- microscopique: au niveau de la molécule
- mésoscopique: entre les deux  
→ un échantillon représentatif

def Grandeurs utiles à la mesure d'un échantillon

$$\underbrace{\frac{dm}{dv}}_{\text{aussi petit que nécessaire}} \approx \rho$$

## 2 État d'un système thermodynamique

def paramètre/variables d'état

grandeurs macroscopique

- température
- pression
- volume
- ...

parfois reliées par une équation d'état

ex Équation d'état du gaz parfait

$$PV = nRT$$

Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K

On distingue:

def variables d'états ...

- **extensives**: additives par réunion de systèmes identiques  
ex volume, masse, qte de matière, ...
- **intensives**: non-extensives  
ex température, pression (totale), concentration, masse volumique, ...

remq

$$\frac{\text{extensive}}{\text{extensive}} = \text{intensive}$$

À l'équilibre thermodynamique, le système:

- est à l'équilibre mécanique ( $\sum \vec{F} = \vec{0}$ )
- ~~est~~ thermique

à l'éq thermodyn

Les variables d'états sont constantes (par rapport au temps) à l'éq. thermo

Les intensives prennent une valeur uniforme (la même en tout point)

### 3 Température & pression

La température est liée à la sensation tactile du chaud ou du froid

Premier thermomètre: basé sur la dilatation du  $H_2$

$$V = V_0(1 + \alpha \cdot t)$$

dilatation d'un gaz

Celsius choisi une échelle:

$$\theta_{\text{fus eau}} =: 0^\circ\text{C}$$

$$\theta_{\text{sol eau}} =: 100^\circ\text{C}$$

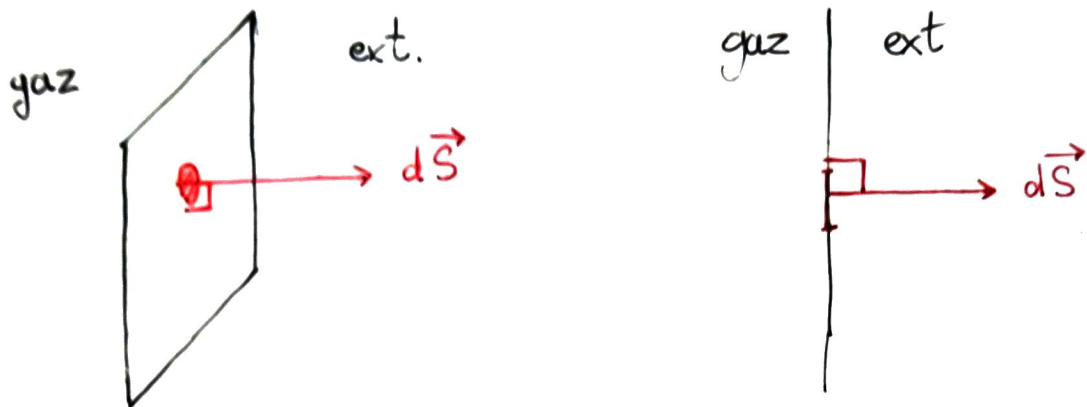
$$V_{100} = V_0(1 + \alpha \cdot 100)$$

$$\Leftrightarrow \alpha = \frac{V_{100} - V_0}{100 V_0} = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$V_0 \alpha \cdot \left( \frac{1}{\alpha} + t \right) = V_0 \alpha \underbrace{(273,15 + t)}_{\text{Kelvin}}$$



Lié au choc des molécules de gaz sur une paroi



$d\vec{S}$  "vecteur surface élémentaire"  $\|\vec{S}\| := \underline{dS}$

Les chocs des molécules sur la paroi ont une résultante

$$d\vec{F} = \underset{\substack{\text{N} \\ \text{pression} \\ \text{du gaz}}}{P} d\vec{S}$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{dF}{dS}$$

$\Rightarrow S \propto P^{-1}$   
~~ex~~ raquettes pour  
 $\uparrow S$  et pas  
 s'enfoncer de neige  
 (à  $F = \text{const}$ )

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} := 10^5 \text{ Pa} = 10^3 \text{ hPa}$$

$$1 \text{ atm} := 1,013 \text{ bar} = 1013 \text{ hPa}$$

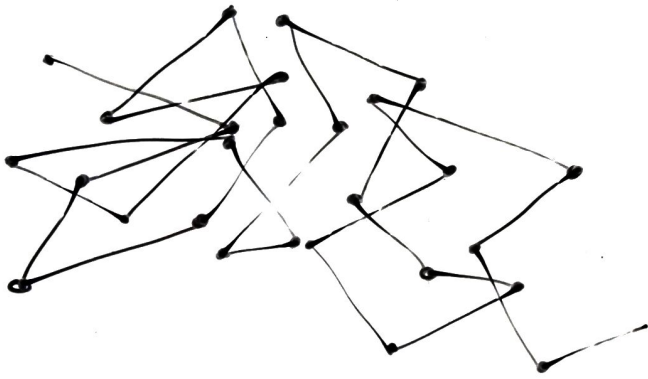
#### 4 Gaz parfait

Historiquement (18<sup>e</sup>) on établit des lois expérimentales pour les GP ( $PV = nRT$ )

## II Modèle du GP

### 1 Mouvement Brownien

Dans un gaz, il y a un nombre énorme de molécules qui se déplacent à une vitesse de  $\sim 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  mais avec un grand nombre de chocs, il y en a un toutes les  $10^{-10} \text{ s}$ , ce mouvement aléatoire (ou chaotique) sans résultante macroscopique s'appelle le mouvement Brownien



### 2 Hypothèses pour un GP

- à pression faible  $\approx \text{vrai}$
- On néglige leur poids
  - On suppose que la molécule est une petite sphère dure
  - On suppose qu'il n'y a qu'un deg. de liberté (que la rotation)
  - Les chocs sont élastiques (pas de pertes d'énergie)
  - On néglige toutes les interactions inter-moléculaires

### 3 Loi de vitesse

On peut pas traiter chaque molécule, on traite cela statistiquement, on parle de loi de distribution des vitesses.

- Toutes les vitesses sont équiprobables

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{0} \stackrel{\text{def}}{\iff} \text{vitesses isotropiques}$$

- Loi de vitesse homogène, (stationnaire ie permanent)

def vitesse quadratique moyenne

$$(u^*)^2 := \langle v^2 \rangle$$

PROP

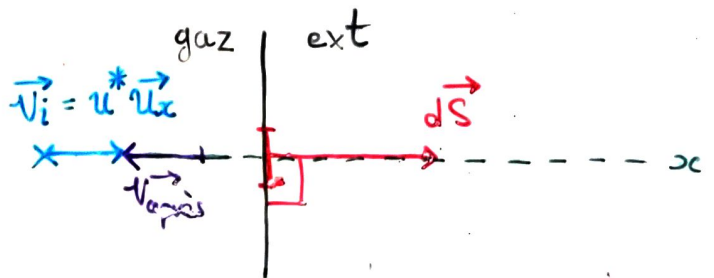
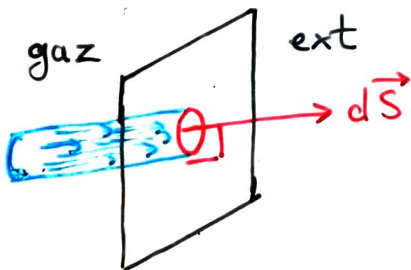
$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

$$= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

$$= 3 \langle v_x^2 \rangle = 3 \langle v_y^2 \rangle = 3 \langle v_z^2 \rangle \quad \text{par isotropie}$$

$$\iff \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} (u^*)^2$$

### 4 Pression cinétique

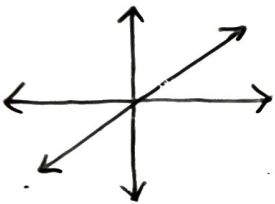


Sur le choc de la paroi

$$\begin{aligned}\Delta \vec{P}_{\text{particule}} &= m \vec{v}_{\text{après}} - m \vec{v}_{\text{avant}} \\ &= -m u^* \vec{u}_x - m u^* \vec{u}_x \\ &= -2 m u^* \vec{u}_x\end{aligned}$$

$n^*$  nombre de particules de gaz / unité de volume

$$\Delta \vec{P}_{\text{gaz}} = -2 m u^* \vec{u}_x \cdot \frac{1}{6} \cdot \underbrace{n^* dS \cdot u^* dt}_{\substack{\text{cylindre} \\ \text{nombre de particules} \\ \dots \text{ heurtant la paroi}}}$$



6 sens possibles

$$\Delta \vec{P}_{\text{paroi}} = -\Delta \vec{P}_{\text{gaz}} = \frac{1}{3} m u^{*2} n^* dt dS \vec{u}_x$$

$$\Leftrightarrow \frac{\Delta \vec{P}_{\text{paroi}}}{dt} = \frac{1}{3} m u^{*2} n^* dS \vec{u}_x$$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{3} m u^{*2} n^*$$

or :  $n^* = \frac{N}{V} = \frac{n \cdot N_A}{V}$

d'où  $P = \frac{1}{3} m u^{*2} \frac{n \cdot N_A}{V}$

$$\Leftrightarrow PV = \frac{1}{3} n M u^{*2}$$

car  $m N_A = M$  masse molaire

P "pression cinétique"

## 5 Température cinétique

$e_c$  "énergie cinétique d'une particule"

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m u^{*2}$$

température  $\Leftrightarrow$  agitation thermique

la physique statistique nous donne:

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T ; \quad k_B = 1,2 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

const. de Boltzmann

$$\text{d'où } \frac{1}{2} m u^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Ainsi:

$$P = \frac{1}{3} m u^{*2} n^* = \frac{1}{3} 3 k_B T n^*$$
$$= k_B T \frac{n N_A}{V}$$

$$\Leftrightarrow PV = n T \underbrace{k_B N_A}$$

$$:= R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

"const des GP"

$$\Leftrightarrow \boxed{PV = nRT}$$

On peut donc donner une origine microscopique.

### III Énergie interne

#### 1 Énergie totale

$$E_m = E_c + E_p$$

or  $E_c = \frac{1}{2} m v^2$   $\forall$  particule

$$\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{v}_{i/G}$$

$$v_i^2 = v_G^2 + 2\vec{v}_G \vec{v}_{i/G} + v_{i/G}^2$$

$$E_c = E_{c_{\text{macro}}} + E_{c_{\text{micro}}}$$

Par raisonnement analogue,

$$E_p = E_{p_{\text{macro}}} + E_{p_{\text{micro}}}$$

Au total

$$E_m = E_{c_{\text{macro}}} + E_{p_{\text{macro}}} + E_{c_{\text{micro}}} + E_{p_{\text{micro}}}$$

#### 2 Énergie interne

def énergie interne

$$U := E_{c_{\text{micro}}} + E_{p_{\text{micro}}}$$

L'énergie totale devient  $E = E_{c_{\text{macro}}} + E_{p_{\text{macro}}} + U$



### 3 Énergie interne du GP monoatomique

$$\text{GP} \Rightarrow \text{pas d'interaction} \Rightarrow E_{p_{\text{micro}}} = 0$$

$$\Rightarrow U = E_{c_{\text{micro}}}$$

$$= N \cdot \langle e_{c_i} \rangle$$

$$= N \cdot \frac{1}{2} m u^*{}^2$$

$$= N \cdot \frac{3}{2} k_B T$$

$$= n \underbrace{N_A}_{\substack{\text{---} \\ \text{---} \\ \text{---}}} \frac{3}{2} k_B T$$

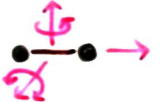
$$= \frac{3}{2} n R T$$

$$\Rightarrow U_{\text{GPM}}(T) = \frac{3}{2} n R T$$

$$U_{\text{GPM}} \leftrightarrow T \leftrightarrow \text{agitation}$$

Si on a un GP diatomique

GPM:  3 translations

GPD:   $\underbrace{3 \text{ translations} + 2 \text{ rotations}}_{5 \text{ Dde}}$

$$U_{\text{GPD}}(T) = \frac{5}{2} n R T$$

thm loi de Joule

$U_{\text{GP}} \leftrightarrow T$  seulement

$(\exists! a, U_{\text{GP}} \leftrightarrow a \text{ et } U_{\text{GP}} \leftrightarrow T)$

## 4 Capacité thermique à volume constant

def Capacité thermique à volume constant

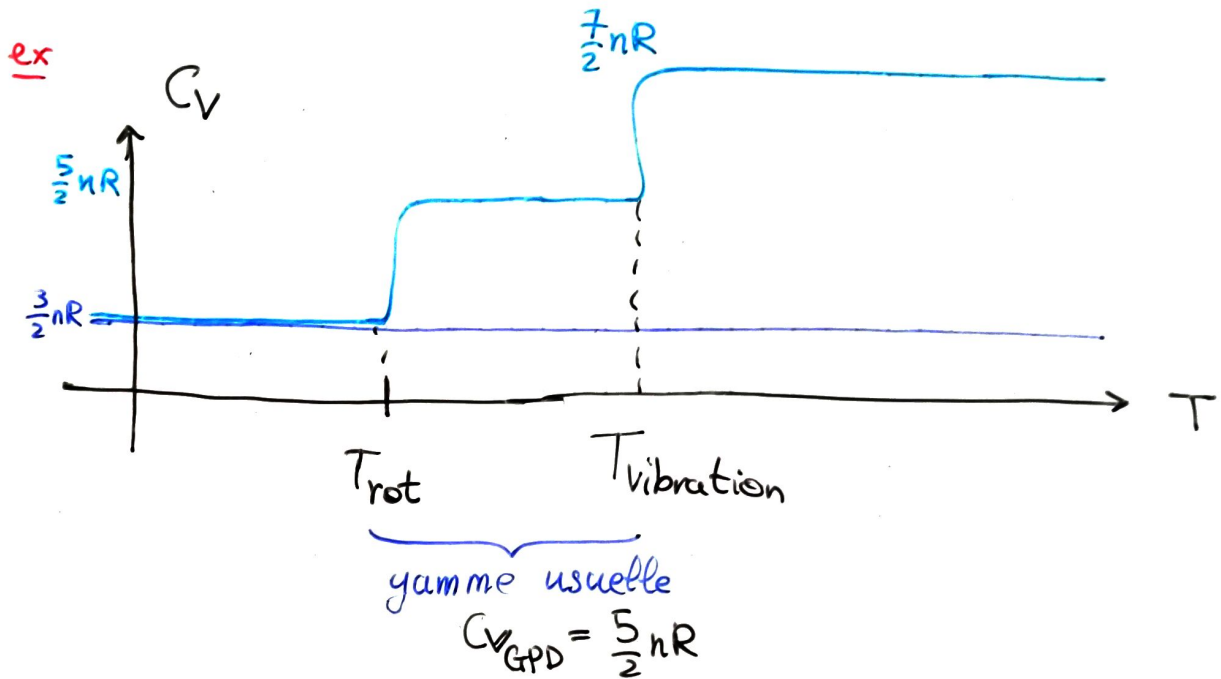
$$C_V := \frac{dU}{dT} \quad \text{énergie requise pour faire } +1 \text{ K}$$

$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

ex

$$C_{V_{\text{GPM}}} = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$$

$$C_{V_{\text{GPD}}} = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} nR$$



On remarque  $C_V(T)$ .

Souvent on pose  $\frac{dC_V}{dT} = 0$

remq Pour un  $G_{\text{réel}}$

$$U_{G_{\text{réel}}} \leftrightarrow (T, V) \quad \text{ie} \quad U_{G_{\text{réel}}}(T, V)$$

def Capacité thermique à volume constant :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

d rend U sur d rend T (à V constant)

dérivée partielle de U par rapport à T

def Capacité thermique molaire à volume constant

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

def Capacité thermique massique à volume constant

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

La différentielle de U

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\Leftrightarrow \boxed{dU = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV}$$

Pour un GP:

$$U(T, V) = U(T)$$

$$dU = C_V dT$$

$\Rightarrow$  c'est cohérent :)

$$\Delta U = \int_{EI}^{EF} C_v dt = C_v (T_{EF} - T_{EI})$$

## 5 Gaz réel

$$GP \Rightarrow PV = nRT$$

$$V_m = \frac{V}{n} \text{ "volume molaire"}$$

$$\Leftrightarrow PV_m = RT$$

$P \rightarrow \infty \Rightarrow V \rightarrow 0$  ~~imp~~ car les molécules n'ont pas un volume nul!

$$P(V_m - b) := RT$$

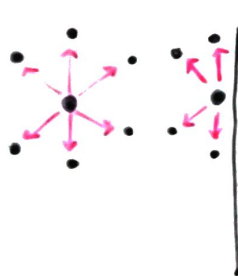
$$P \rightarrow \infty \Rightarrow V_m - b \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow V_m \rightarrow b$$

volume propre des molécules de gaz

$$PV = nRT$$

pression cinétique



paroi

proche de paroi

$\Rightarrow$  attirée par les autres

La pression cinétique est alors surestimée:

$$P_c > \underbrace{P}_{\text{réel}}$$

Le modèle devient

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

$a, b = 0$

Équation d'état pour un gaz réel  
dite de Van Der Waals

pour des pressions  
plutôt élevées

## 6 Coefficient thermoélastiques

gaz dilatable et compressible.

def coef. de dilatation isobare:

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

$K^{-1}$

i.e. à pression constante

def coef de compressibilité isotherme

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

$Pa^{-1}$

ex pour un gaz parfait



- $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$

- $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$

$$\begin{cases} \alpha_{GP} = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T} \\ \chi_{T_{GP}} = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = \frac{1}{P} \end{cases}$$

remq pour certains plastiques:

$$T \uparrow \Rightarrow V \downarrow \Rightarrow \alpha < 0$$

E.g. pour les gaines électriques!

def phase condensée

Une phase dont le volume est peu sensible aux variations de la pression et de la température

c'est

- liquide
- solide

ex

(liq) eau :  $\chi_{T_{\text{eau}}} = 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \Rightarrow \text{incompressible}$

(gaz) air :  $\chi_{T_{\text{air}}} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \Rightarrow \text{compressible}$

Si on écrit le volume  $V(T, P)$ .

$$\begin{aligned}dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ &= \alpha V dT + -\chi_T V dP\end{aligned}$$

Pour une phase condensée

$$\begin{cases} \alpha \approx 0 \\ \chi_T \approx 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow dV \approx 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{V \approx \text{const}}$$

incompressible  $\Rightarrow$  indilatable

Pour son énergie interne

$$dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow \boxed{dU = C dT}$$

capacité thermique "tout court"

pour une phase condensée (S+L)

## IV Changement d'état

### 1 Rappels

[poly: diagrammes d'états + matières]

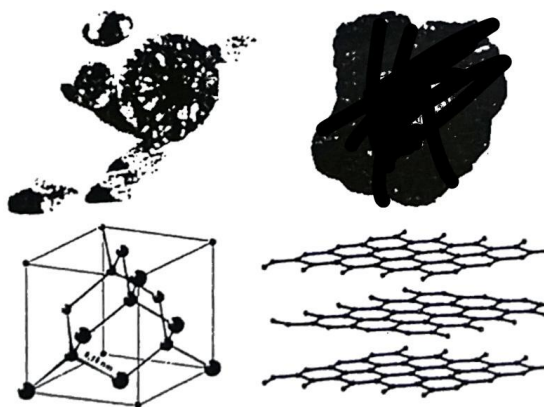
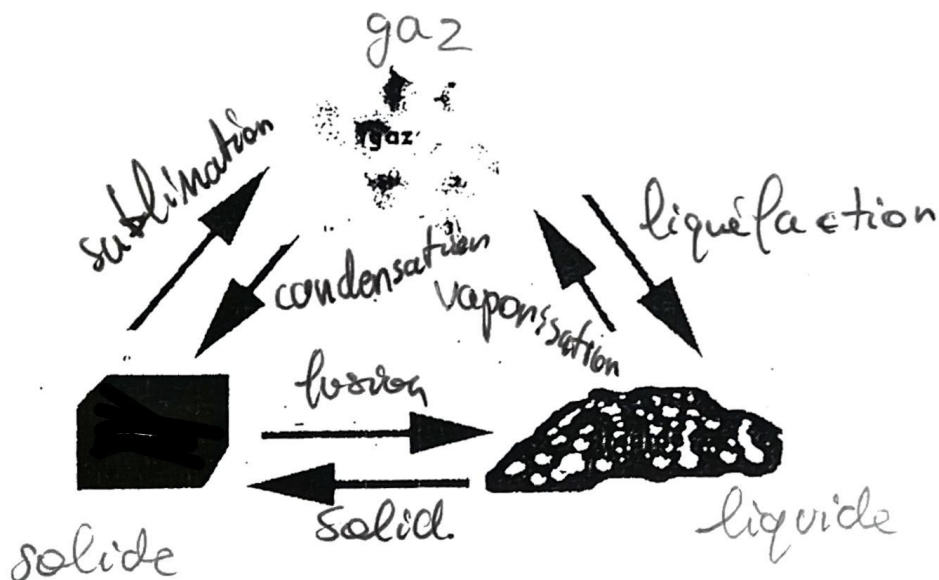
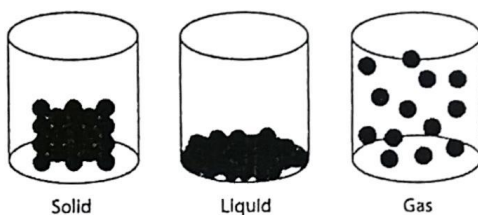
# Rappel : changements d'état.

## CHIMIE TRANSFORMATION DE LA MATIERE

### Chap 1 Description d'un système physico-chimique

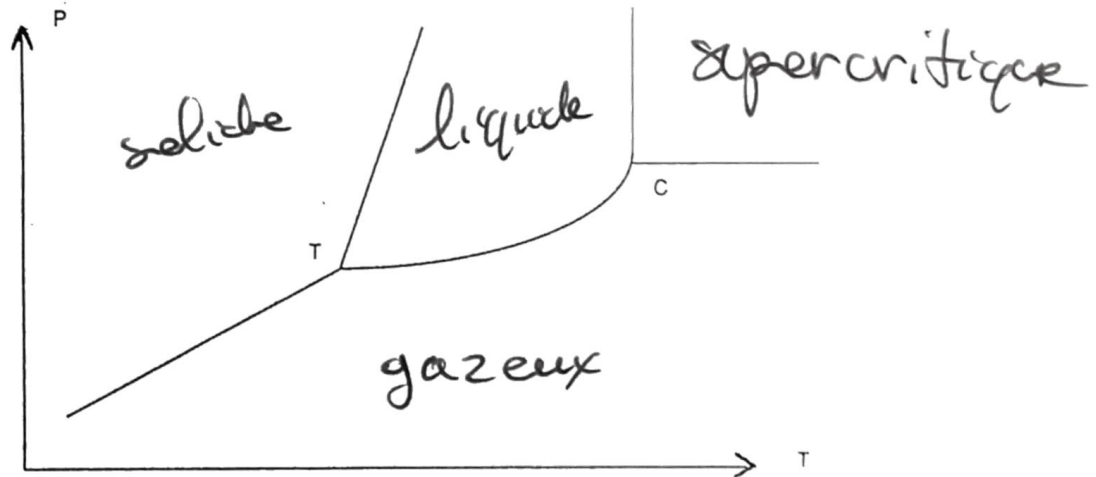
#### I- La matière

##### 1) Les états de la matière



variétés allotropiques du carbone

2) Diagramme d'état d'un corps pur  
a) définition



Méthode : comment positionner les phases dans le diagramme ?

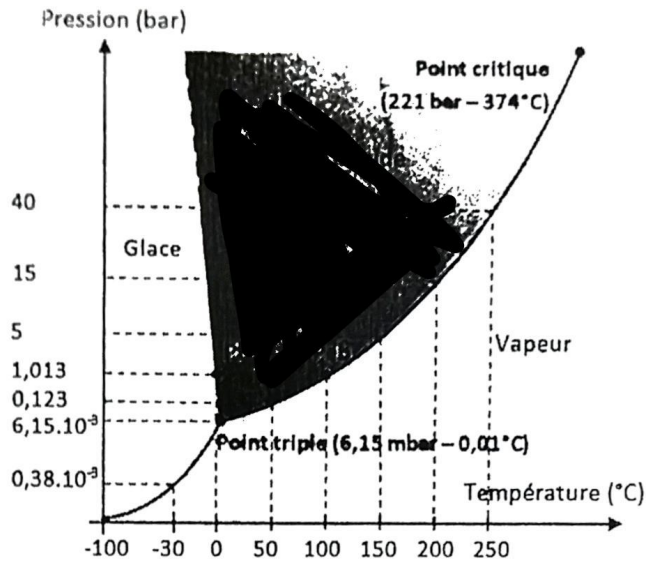
- Le domaine du solide se trouve aux basses températures et aux hautes pressions (si on abaisse la température d'un corps tout en le comprimant, ses molécules constitutives se regroupent et forment un solide).
  - A l'opposé se trouve le domaine gazeux (tous les corps sont gazeux à très basse pression). Les pressions du domaine du gaz sont appelées **pressions de vapeur sèche**.
  - Le fluide supercritique a des propriétés intermédiaires entre gaz et liquide, confondus en une seule phase : on le retrouve aux pressions et températures extrêmement élevées. \*
- <https://www.youtube.com/watch?v=V5juRhh1XaQ>
- Le liquide ne peut être que le quatrième domaine.

*\*Depuis une vingtaine d'années, le Laboratoire des Fluides Supercritiques et des Membranes (LFSM : Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination), situé au sein du CEA de Pierrelatte, s'est spécialisé dans le développement de nouvelles applications des technologies des fluides supercritiques pour le milieu industriel.*

*Ces technologies trouvent des applications pour les entreprises :*

- *avec le CO<sub>2</sub> supercritique dans la transformation de produits naturels ou « bio » (agroalimentaire, cosmétologie, industrie pharmaceutique), pour développer des solutions alternatives dans les procédés de nettoyage et de décontamination en remplacement des solvants chimiques dangereux (dégraissage, extraction de polluants...) et enfin dans la synthèse des nouveaux matériaux nanostructurés (nanomatériaux). Le CO<sub>2</sub> supercritique est utilisé pour les extractions de parfum à partir de plantes naturelles.*
- *avec l'H<sub>2</sub>O supercritique pour le traitement ultime des déchets organiques des industries chimiques, papeteries, pharmacies, caves vinicoles, plastiques, etc...*

b) Diagramme d'état de l'eau :



C'est un diagramme particulier car la courbe de fusion est décroissante (ce qui est rare).

Ainsi si  $P > P_{atm}$ ,  $T_{fus} < 0^{\circ}C$  :

- En Arctique, on trouve de l'eau liquide sous d'épaisses calottes de glace à des températures bien  $< 0^{\circ}C$  car  $P \gg P_{atm}$ .

➤ Application:

La lyophilisation consiste à ôter l'eau d'un produit liquide ou solide, à l'aide de la congélation suivie d'une évaporation sous vide de la glace sans la faire fondre.

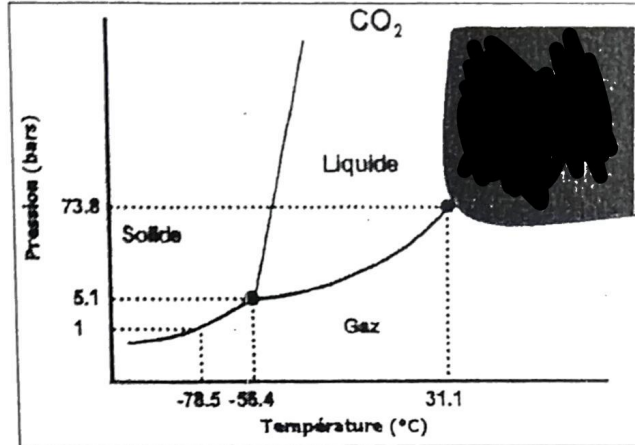
Expliquer, à l'aide du diagramme d'état de l'eau, le principe de cette technique.

Coordonnées du point triple et du point critique :

H <sub>2</sub> O	P	T	CO <sub>2</sub>	P	T
Point triple	0,006 bar	273,16 K	Point triple	5,17 bar	216 K
Point critique	221 bar	647,3 K	Point critique	73,8 bar	304 K



c) Diagramme d'état du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> :



On peut faire deux remarques :

➤  $P_{atm} = 1 \text{ bar} < P_T = 5,1 \text{ bars}$  : on en déduit qu'on ne trouve pas de CO<sub>2</sub> liquide dans des conditions de pression usuelles. A  $P_{atm}$ , CO<sub>2</sub>(s) se sublime.

➤  $P_C = 74 \text{ bars}$  et  $T_C = 31^\circ\text{C}$  : facilement accessibles.

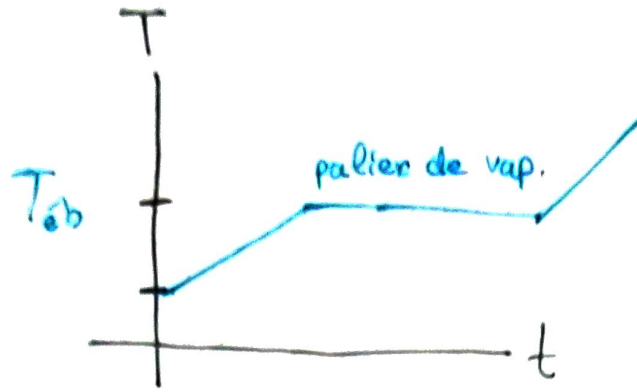
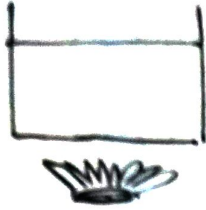
CO<sub>2</sub> supercritique est peu coûteux et très utilisé notamment à la place de solvants organiques.

Utilisation de CO<sub>2</sub> supercritique dans l'industrie (notamment agro-alimentaire ou pharmaceutique) :

Le CO<sub>2</sub> supercritique peut être utilisé comme solvant d'extraction.  $T_C$  étant faible, on peut travailler à une température modérée (32°C) et ainsi ne pas dénaturer les principes actifs du produit extrait. A la fin de l'extraction, une phase de détente (abaissement de la pression) provoque le passage de l'état supercritique à l'état gazeux et le CO<sub>2</sub> s'élimine tout seul de l'extrait sous pression atmosphérique, cela permet d'obtenir un produit extrait exempt de tous résidus de solvant d'extraction.

De plus, le CO<sub>2</sub> supercritique est un solvant qui entre dans le cadre d'une chimie respectueuse de l'environnement car c'est un solvant inoffensif qui peut être utilisé en circuit fermé (pas d'émission donc pas de problème d'effet de serre). Enfin, la température relativement faible minimise les besoins énergétiques liés à un éventuel chauffage

## 2 Description



$T_{eb} = 100^\circ\text{C}$  pour  $P = P^* = 1 \text{ atm}$   
 pression de vapeur saturante

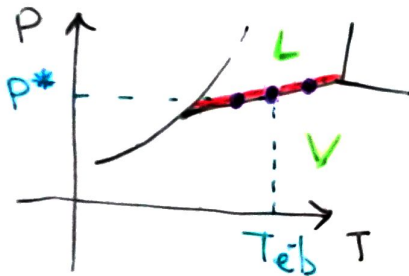
En montage ( $P^* < 1 \text{ atm}$ ),  
 $T_{eb} < 100^\circ\text{C}$  ( $\approx 98^\circ\text{C}$ )



cloche à vide

On arrive à avoir  $T_{eb} = 20^\circ\text{C}$  !

car:



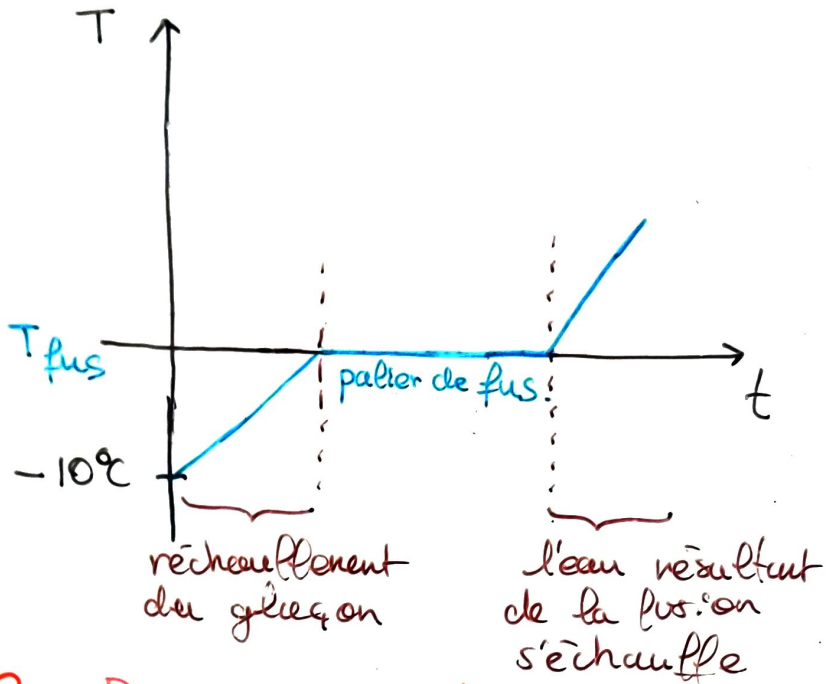
remq  $P^*$  s'appelle dès fois  $P_s$

des pression de vapeur saturante

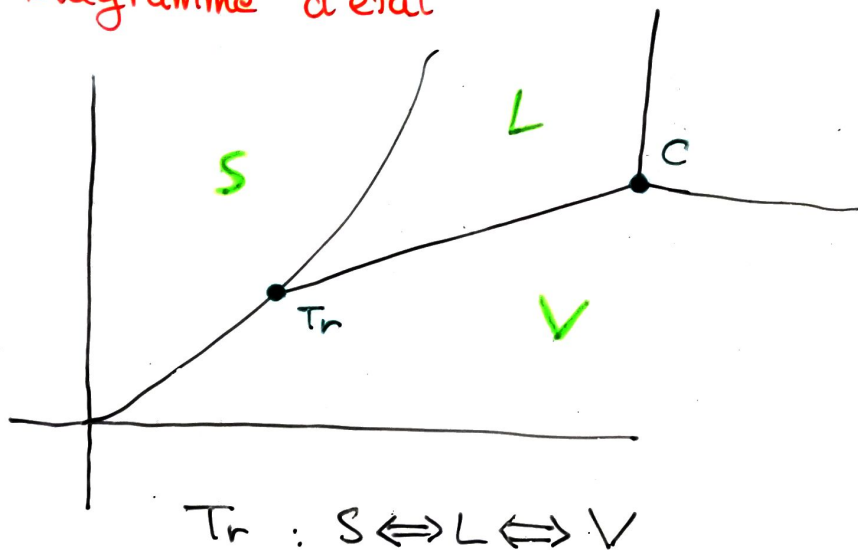
$P^*(T)$  est tel que .....

remq la liquéfaction/vaporisation ne sont possibles qu'entre  $[T_r, C]$

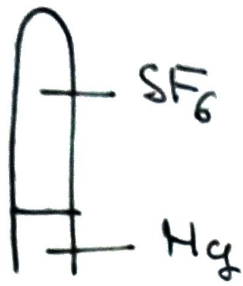
Cas de la fusion d'un glaçon.



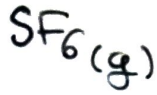
### 3 Diagramme d'état



### 4 Liquéfaction des gaz

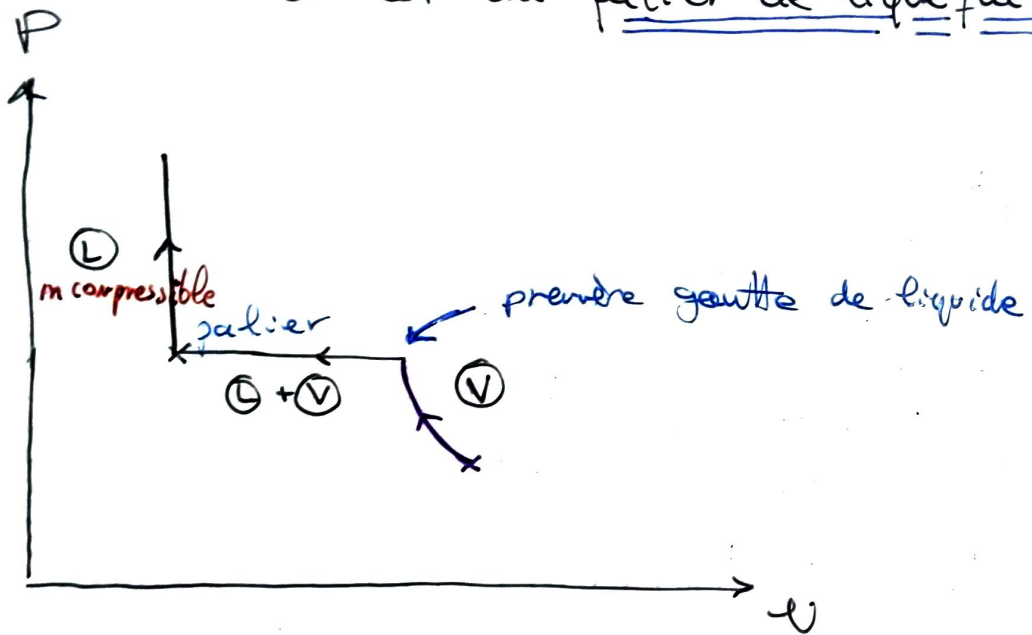


$$P \uparrow \Rightarrow V \downarrow$$



$V \downarrow \Rightarrow P \uparrow$  jusqu'à ce que  
 $P = \text{const}$

et on voit apparaître du liquide,  
 on est au palier de liquéfaction

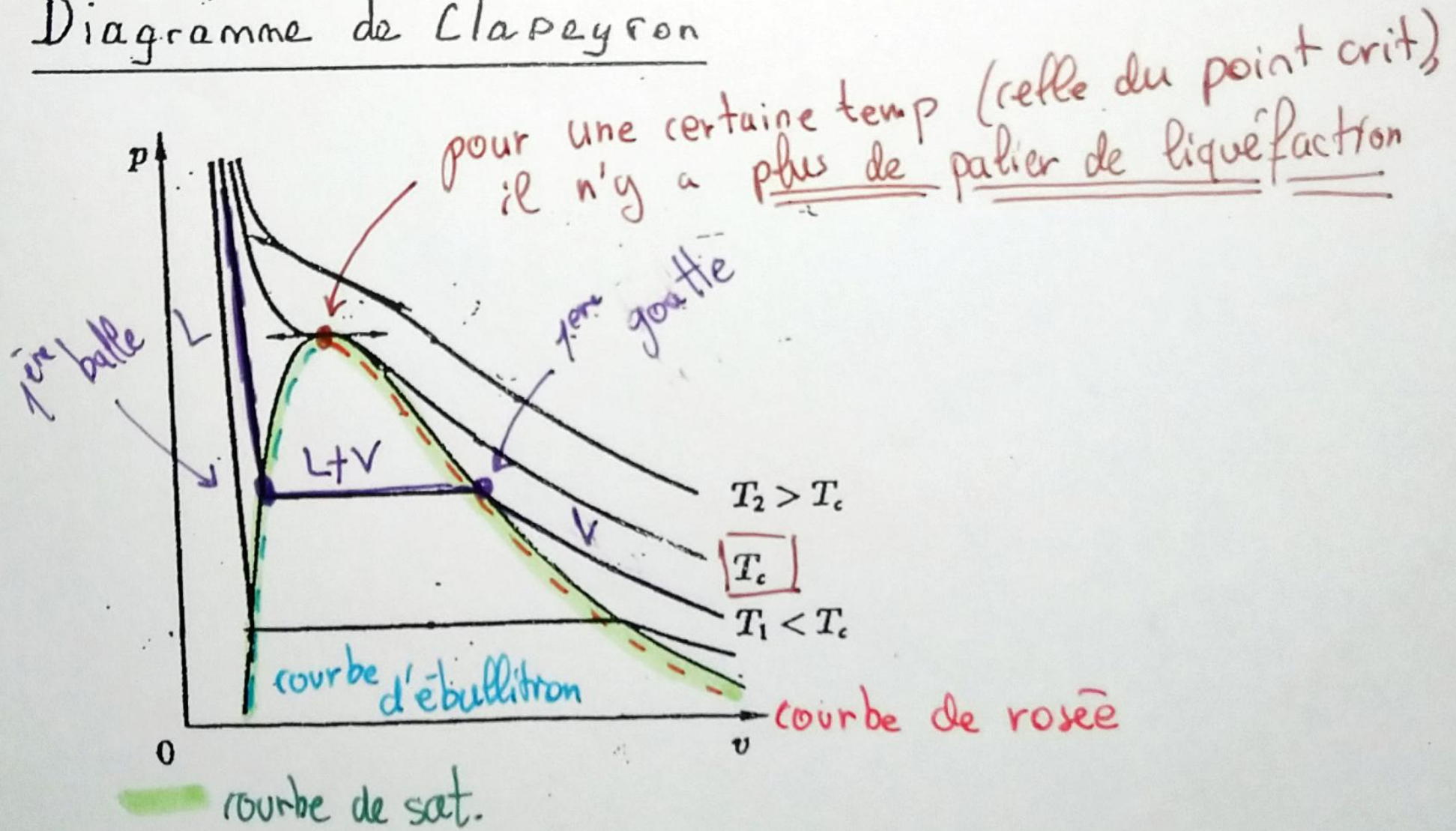


Si on renouvelle l'expérience pour plusieurs températures, on obtient un réseau d'isothermes d'Andrews formant le diagramme de Clapeyron

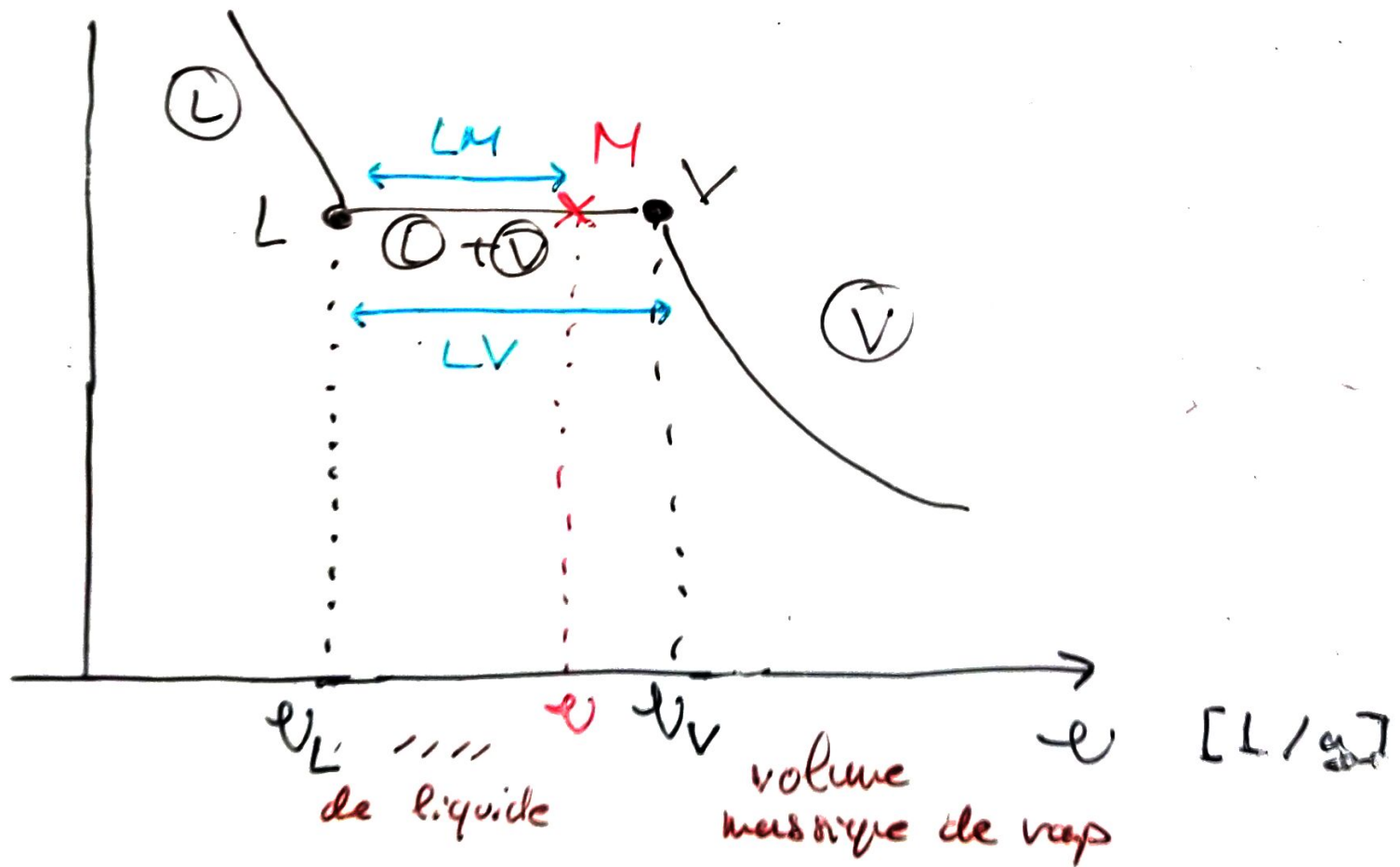
[poly: clapeyron]



# Diagramme de Clapeyron



La liquéfaction et la vaporisation ne sont possibles qu'entre  $T_r$  et  $C$ .





en  $M$ : système  $(L) + (V)$

Le volume du système:

$$V = (m_L + m_V) \cdot v = m_L \cdot v_L + m_V \cdot v_V$$

$$v = \frac{m_L}{m_L + m_V} v_L + \frac{m_V}{m_L + m_V} v_V$$

def fraction massique de vapeur ou titre massique

$$x_V := \frac{m_V}{m_L + m_V}$$

$$v = (1 - x_V) v_L + x_V v_V$$

thm  
des  
moments

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV}$$