Thermodynamique

Plan du cours 2.

- Pression d'un fluide à l'équilibre : exemples
- Le vide et ses conséquences
- Types de variables thermodynamiques
- Retour sur le gaz parfait
- Le gaz réel

Transparents du permier Cours :

http://lpmcn.univ-lyon1.fr/~sanmigue/

puis cliquer « Cours en ligne » (en bas à gauche) puis « Thermodynamique... »

INFORMATIONS TPs

- Les TPs démarrent la semaine du 2 octobre

- A partir du lundi 25/09 :

  - Consulter le tableau d'affichage au 1er étage du bat. Oméga pour connaître les jours de passage
  - Chercher les polycopiés auprès de Mme Defour (porte 125, 1er étage du bat. Oméga)

- Il y a 3 TPs : TP1 et TP2 dans la salle 106
  et TP3 dans la salle 123, 1er étage du bât Oméga
- Pas de report de notes entre l'an passé et cette année
- Contrôle stricte de l'assiduité
- Voir avec Mme Defour pour les changements de groupe ...

Pression dans un fluide à l'équilibre

Expresion générale : $dp = -\rho(z)\, g(z)\, dz$

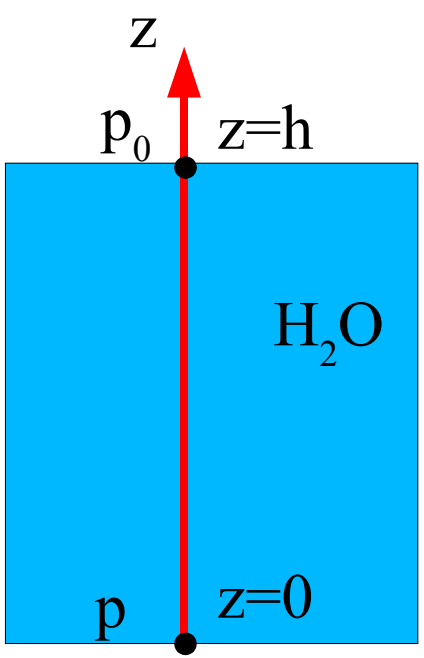
Qu'on écrit souvent : $\dfrac{dp}{dz} = -\rho(z)\, g(z)$

Exemple : pression au fond des océans

$$\rho_{H_2O} = 1\ g\, cm^{-3} = 10^3\ Kg\, m^{-3}$$

$$g \approx 10\ m\, s^{-2}$$

$$p_0 = 10^5\ Pa$$



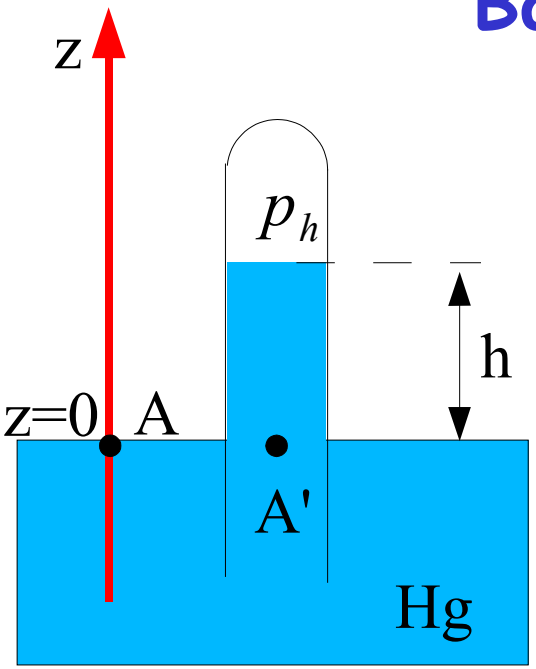
$$\int_P^{P_0} dp = -\rho\, g \int_0^h dz \quad \rightarrow \quad p_0 - p = -\rho\, g\, h$$

$$\rightarrow \quad p = p_0 + \rho\, g\, h$$

Pour une profondeur de 10 m :

$$p = 10^5 + 10^3\, 10\ 10 = 2\ 10^5\ Pa$$

Baromètre de Torricelli



$$p_A = p_A' = p_{atm}$$

$$p_h = 0.00185\, torr \approx 0$$

(pression de vapeur du mercure)

$$dp = -\rho\, g\, dz \quad \rightarrow \quad \int_{P_{z=0}}^{P_{z=h}} dp = -\int_{z=0}^{z=h} \rho\, g\, dz$$

$$\rightarrow \quad \int_{P_{atm}}^{0} dp = -\int_{z=0}^{z=h} \rho\, g\, dz \quad \rightarrow \quad [P]_{P_{atm}}^{0} = -\rho\, g\, [z]_0^h$$

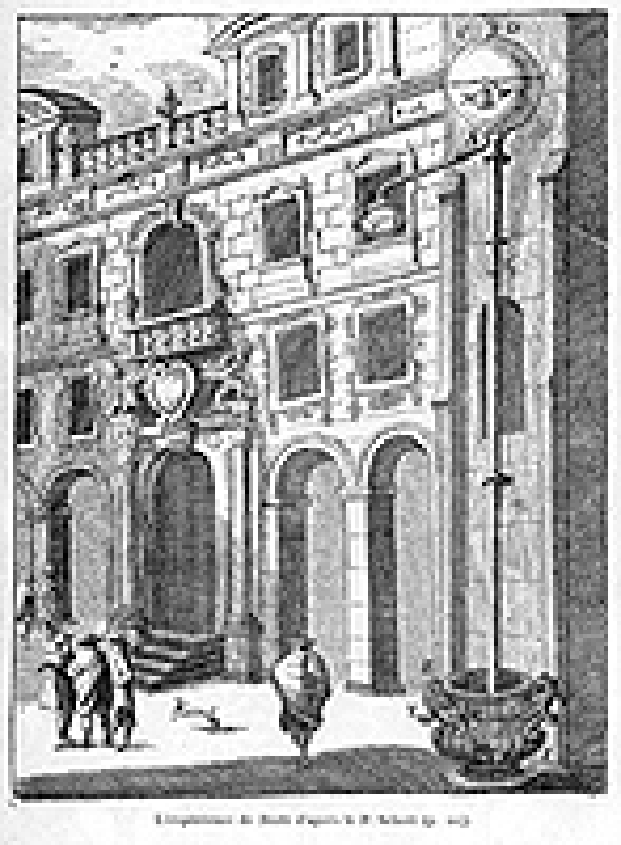
$$0 - p_{atm} = -\rho\, g\, h \quad \rightarrow \quad p_{atm} = \rho\, g\, h$$

$$\rho_{Hg} = 13{,}59951\ g\, cm^{-3} = 13595{,}1\ Kg\, m^{-3}$$

$$g = 9{,}80665\ m\, s^{-2} \qquad h = 0{,}760\ m$$

$$\rightarrow \quad p_{atm} = 101325\ Pa$$

Evangelista Torricelli ou Gasparo Berti ?



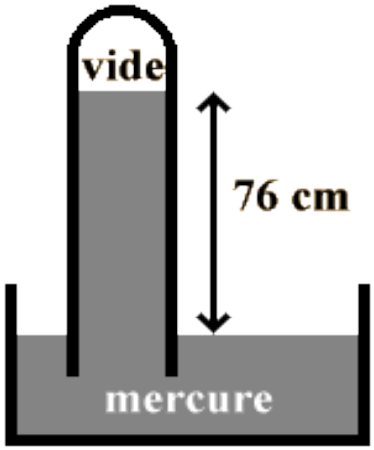
L 'expérience deTorricelli (1644) avait déjà été réalisée par Gasparo Berti à Rome, mais... avec de l 'eau !

Evangelista Torricelli
1608-1647

HORROR VACUI?

Ou l'arrivée du vide

Mais le vide est bien la … !



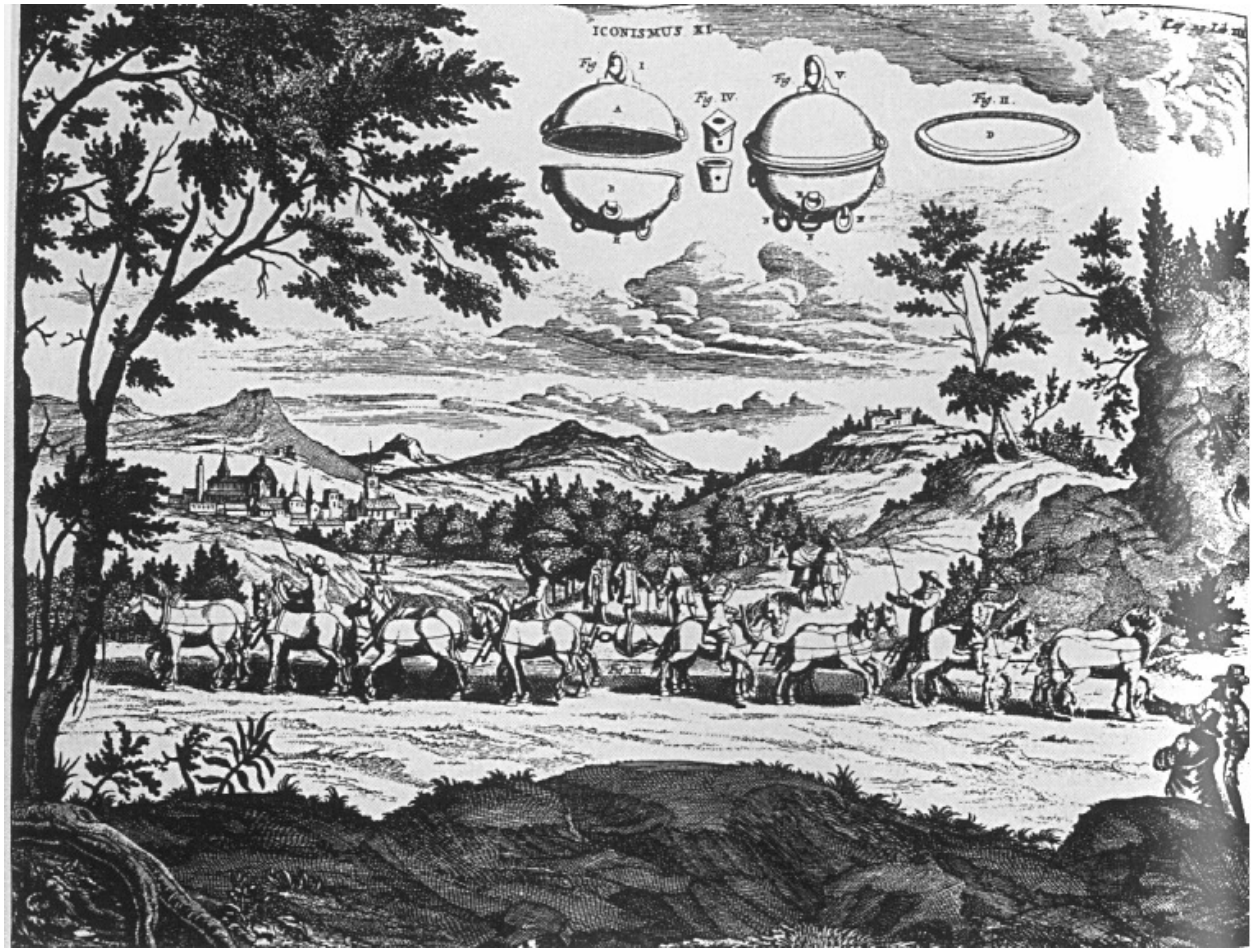
Aristote :
« Le espace vide
n'est qu'une contradiction
de termes »

Et le vide nous entoure !!

Auvergne,
le baromètre de Torricelli
sur le haut du puy de Dôme

HORROR
VACUI?

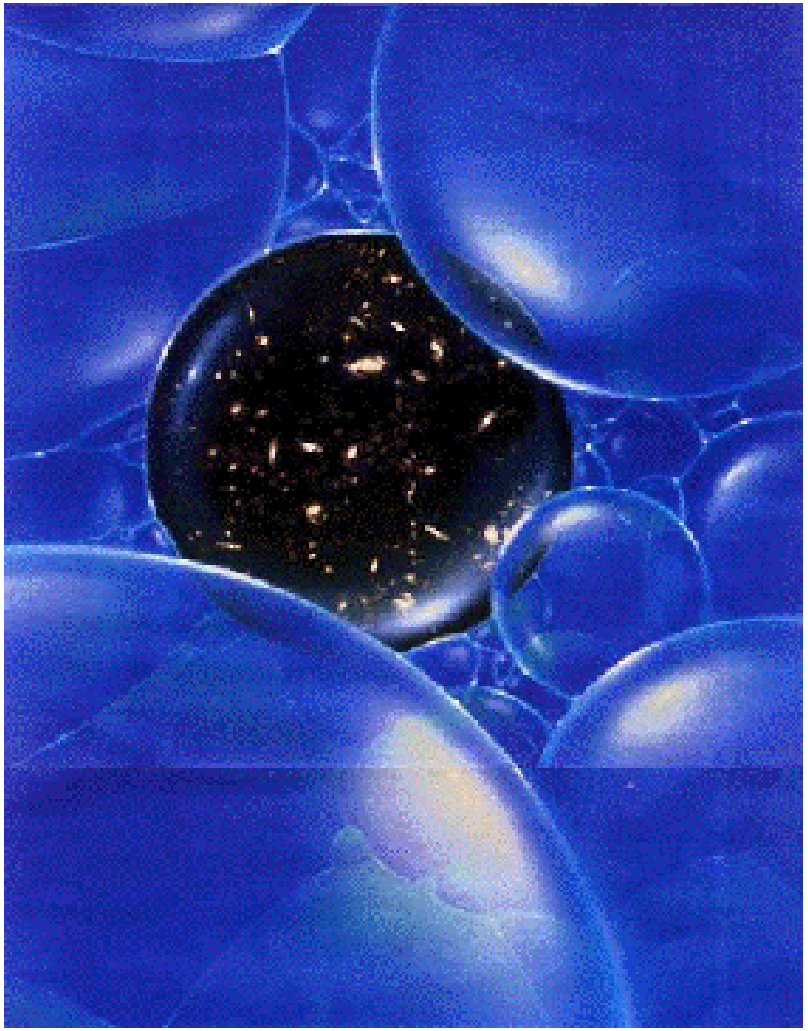
Faire le vide ou la naissance de la révolution industrielle



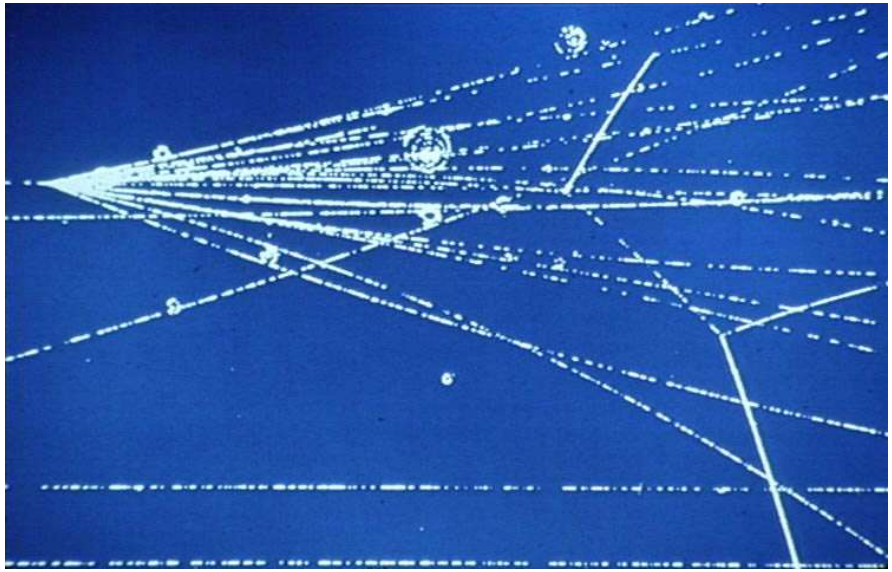
La maîtrise du vide: expérience des « hémisphères de Magdeburg »
d 'Otto von Guericke (1657) qui inventá la pompe à vide.

HORROR VACUI?

Le vide quantique : la revanche d'Aristote



Le vide est empli d'énergie



L'Univers ne serait qu'une "écume de vide" :
une fluctuation quantique du vide

Que peut-on encore faire avec du mercure ?

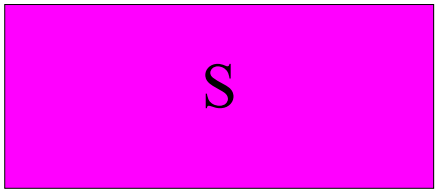
Une fontaine de Mercure : pourquoi pas?

Et nager dans du mercure?

Types de variables thermodynamiques

- Soit un système S homogène et en équilibre thermodynamique décrit avec un ensemble de variables.

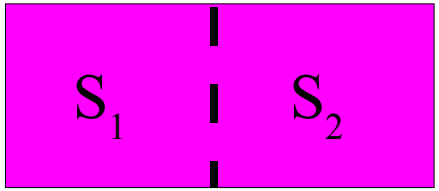
  Exemple : n, V, T, p



- Coupons ce système S en 2 parties S1 et S2 qui restent en équilibre

  On peut mesurer : n_1, V_1, T_1, p_1

  n_2, V_2, T_2, p_2



- Si X est l'une de variables :
  - X est **extensive** si $X = X_1 + X_2$ *Exemples* ? V, n, S(entropie)
  - X est **intensive** si $X = X_1 = X_2$ *Exemples* ? p, T, η (potentiel chimique)

Relation entre variables thermodynamiques

- Les variables thermodynamiques peuvent être associés par couples **(Intensive, Extensive)**

- Le produit de ces couples est une énergie

Exemples :

- p, V : énergie mécanique (travail)
- T, S : énergie thermique (chaleur)
- η ,n : énergie chimique

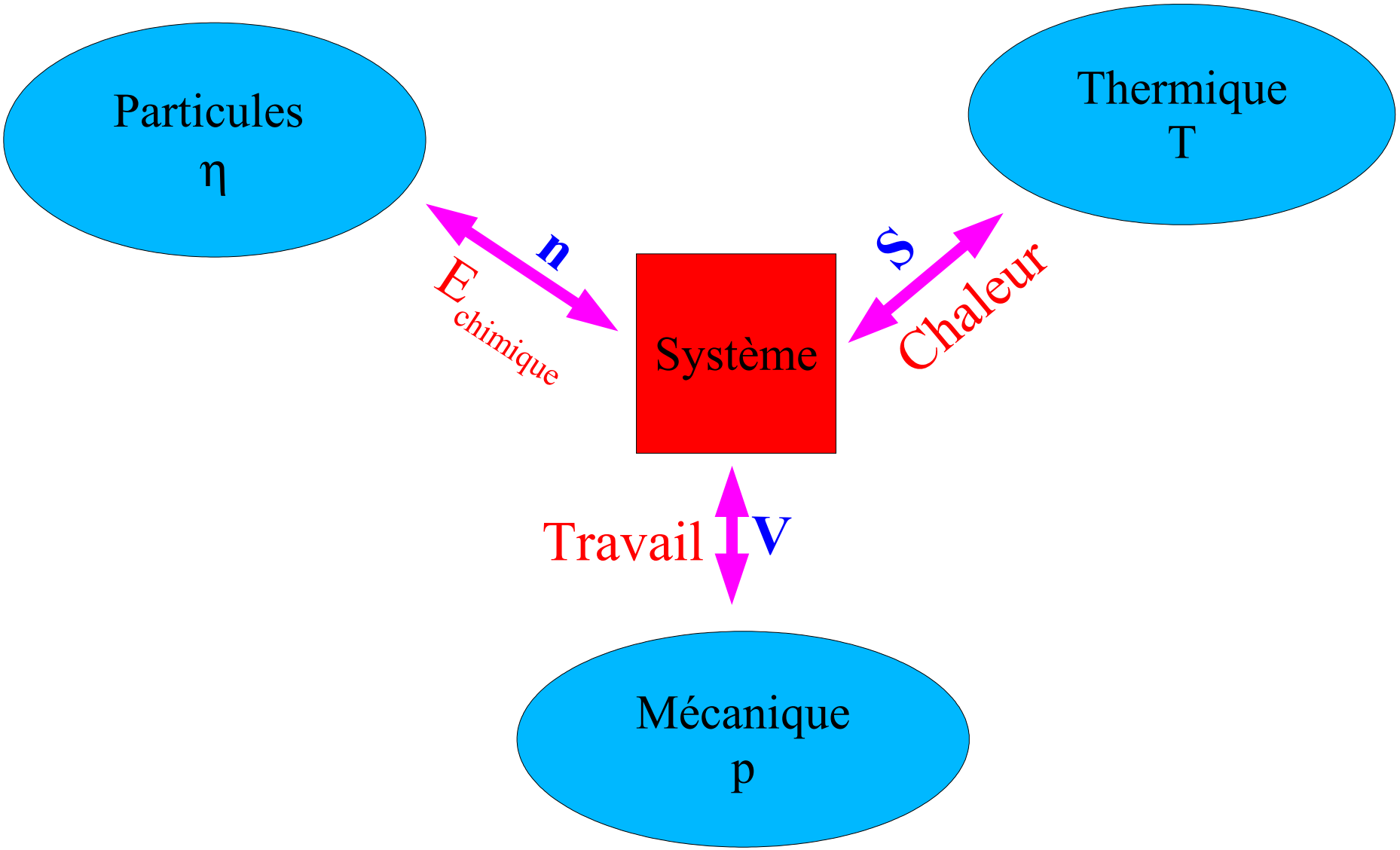
Relation entre variables thermodynamiques

- On peut décomposer le milieu exterieur au système en un ensemble de **« résevoirs ».**

- Un réservoir est caractérisé par :
  - Une grandeur intensive (« la reserve »... infinie)
  - Une grandeur extensive qui peut-être échangée avec le système si ses parois le permettent.

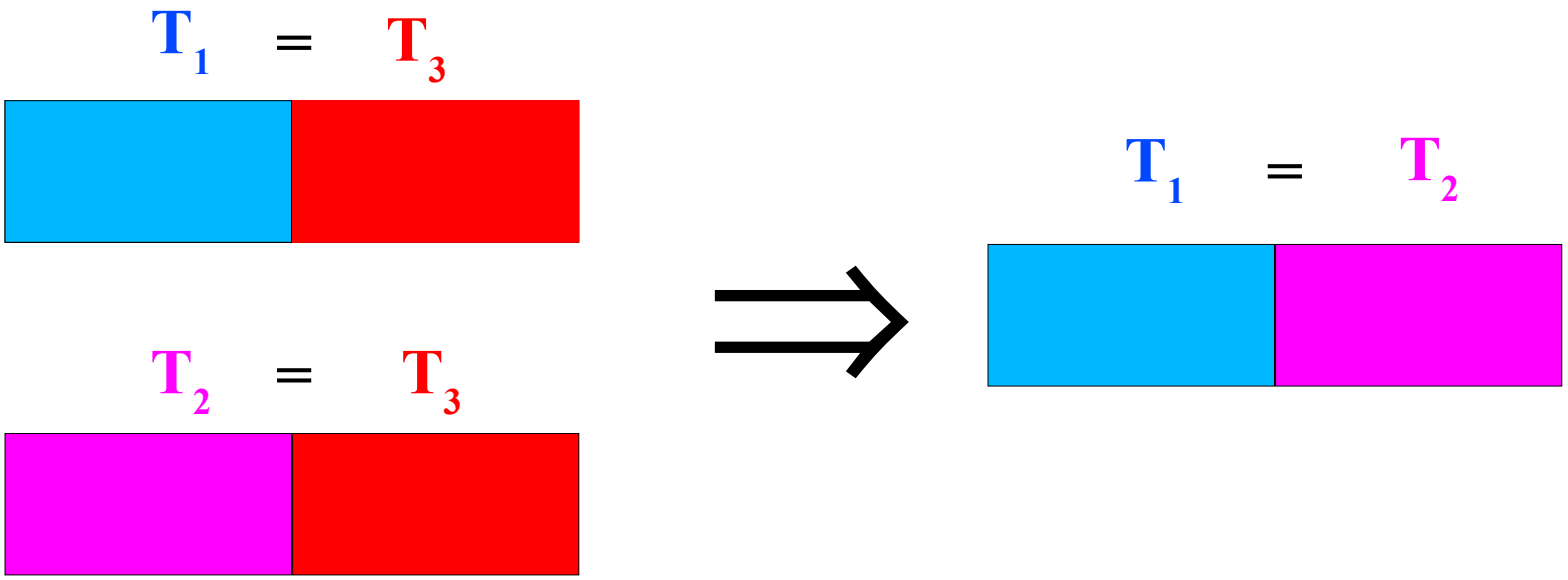
- Le produit des 2 grandeurs constitue l'énergie échangée entre le système et le milieu exterieur.

Echanges Système-Réservoirs



Principe zéro de la thermodynamique

Si 2 systèmes sont en *équilibre thermique* avec un troisième système, ils sont aussi en équilibre entre eux.



Le gaz parfait

$$pV = nRT$$

Si n=cte

- Si T= cte $\Rightarrow$ $pV = cte$ Loi de Boyle - Mariotte
- Si p= cte $\Rightarrow$ $\frac{V}{T} = cte$ Loi de Gay-Lussac
- Si V= cte $\Rightarrow$ $\frac{p}{T} = cte$ Loi de Charles

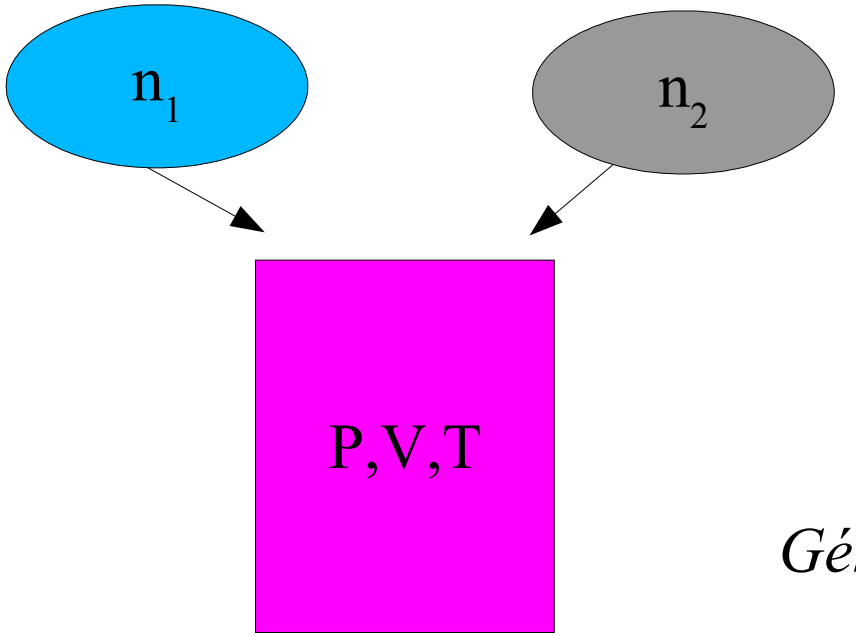
Si $\left\{ \begin{array}{l} \text{p=cte} \\ \text{T=cte} \end{array} \right\}$ $\Rightarrow$ $\frac{V}{n} = cte$ Loi d'Avogadro

Dans des conditions normales $\left\{ \begin{array}{l} \text{p=101325 Pa} \\ \text{T=273,15 K} \end{array} \right\}$ et pour n=1

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 273{,}15}{101325} = 0{,}0224\ m^3 = 22{,}4\ l$$

Pressions partielles

Mélange de 2 gaz parfaits



La pression partielle, p_i, du gaz *i* est définie par :

$$p_i V = n_i RT$$

C'est la pression du gaz *i* s'il occupait seul le volume total V à temperature T.

Généralisation à un mélange de m gaz parfaits

$$\boxed{p = \sum_{i=0}^{i=m} p_i \qquad \text{Loi de Dalton}}$$

On a donc :

$$\begin{array}{l} p_1 V = n_1 RT \\ + \\ p_2 V = n_2 RT \\ \hline (p_1 + p_2) V = (n_1 + n_2) RT \\ \text{mais} \quad n = n_1 + n_2 \end{array}$$

Et pour le volume total

$$\left.\begin{array}{l} pV = nRT \\ (p_1 + p_2) V = nRT \end{array}\right\} \quad p = p_1 + p_2$$

Le gaz réel

Equation d'état de **van der Waals** (prix Nobel 1910)

Deux hypothèses supplementaires :

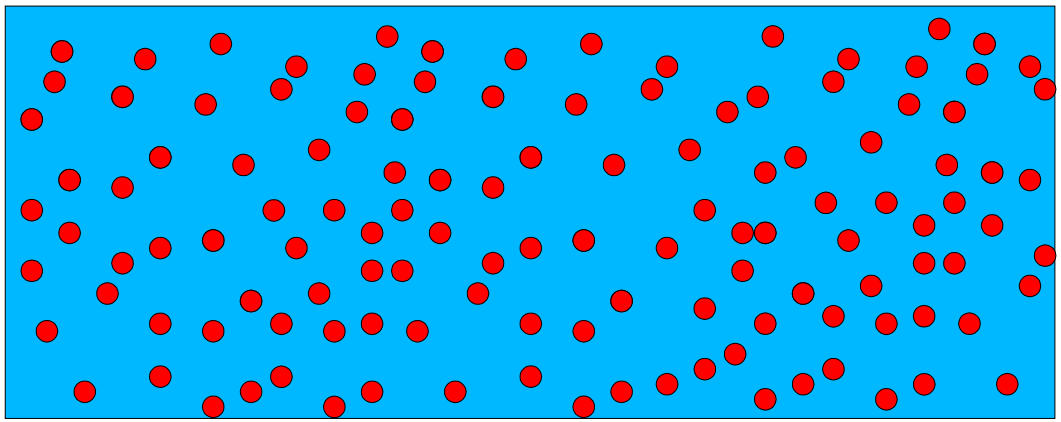
- H1 : Seul le volume librement accessible est considéré.
  Le volume des particules est soustrait du volume total :

$$V_{réel} = V_{conteneur} - Nb'$$

$$V_{réel} = V_{conteneur} - nb$$

b: constante de covolume

Nb' ou nb: volume incompresssible de N particules.



Nb = Σ●

Le gaz réel : équation de van der Waals

- H2 L'intéraction attractive prédominante entre les particules assure la cohésion du gaz.

La pression d'un gaz réel est donc inférieure à celle du gaz parfait.

L'intéraction entre particules est par paires. Dans un gaz de N particules :

Pour 1 particule : N-1 paires

Pour N particules : N(N-1)/2 paires

Si N est très grand : $\propto N^2$

On préfére parler de concentration de particules N/V ou encore mieux *n*/V

Donc, l'intéraction entre particules donne lieu à une *« pression de cohésion »* proportionnelle à n^2/V^2

$$p_{vdW} = p_{parfait} - a\frac{n^2}{V^2} \quad \rightarrow \quad p_{parfait} = p_{vdW} + a\frac{n^2}{V^2}$$

Le gaz réel : équation de van der Waals

L'équation d'état du gaz idéal : $p_{parfait} V = n R T$

Idée de van der Waals :

a) Remplacer V (conteneur) par le volume réel du gaz : $V_{réel} = V - nb'$

b) Remplacer $p_{parfait}$: $p_{parfait} = p_{vdW} + a \frac{n^2}{V^2} = p + a \frac{n^2}{V^2}$

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

Équation d'état de van der Waals

a : constante de pression interne
b : constante de covolume

Ne dependent que de la nature du gaz