

# Chapitre 01

## Chapitre I : Rappels de thermodynamique

### I.1 Systèmes Thermodynamiques

En thermodynamique, il est nécessaire de décrire parfaitement le système étudié, c'est-à-dire connaître ses propriétés physiques (macroscopiques) comme la température, le volume, la pression et sa composition chimique.

- Un système thermodynamique est un système matériel bien déterminé qui est soumis à des études théoriques ou expérimentales, on le note  $S$ .
- Le milieu extérieur, c'est le reste de l'univers, on le note  $M_E$ .
- La frontière qui sépare le système du milieu extérieur, peut être réelle ou imaginaire, fixe ou déformable, on la note  $e$ .

### I.2 Types de Systèmes - Convention des Signes

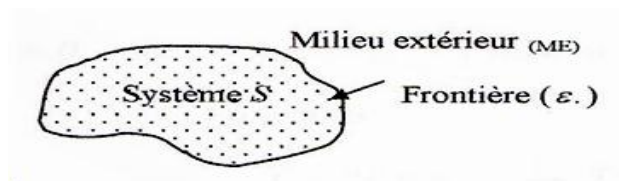
#### - Système fermé:

Un système  $S$  est dit fermé lorsqu'il n'y a pas d'échange de matière à travers la frontière ( $e$ ) C à d entre le système et le milieu extérieur.

**Exemple:** Fluide dans un récipient fermé.

#### - Système ouvert:

Un système  $S$  est dit ouvert lorsqu'il y a d'échange de matière à travers la frontière ( $e$ ).



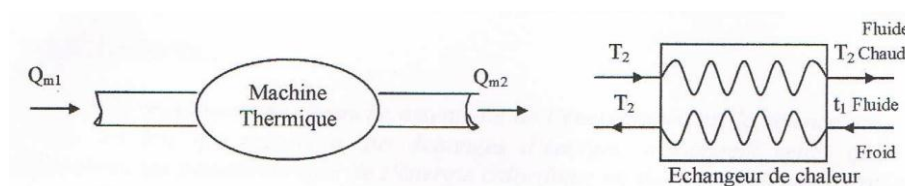
**Exemple:** Machines thermiques — échangeurs de chaleur etc.

#### -Système isolé:

Un système  $S$  est dit isolé lorsqu'il n'y a ni échange de chaleur ni échange de travail avec le milieu extérieur. (Exemple: Calorimètre- thermos).

#### - Système homogène.

C'est un système qui représente une seule phase. (Exemple: Eau + Alcool ).



#### - Système hétérogène:

Représente plusieurs phases. (Exemple: eau/ huile).

### - La phase.

C'est un système ayant des propriétés physiques et chimiques uniformes en tout points de l'échantillon.

**W**: Quantité de travail échangé entre le système S et le milieu extérieur.

**Q** : Quantité de chaleur échangée entre le système S et le milieu extérieur.

Par convention, **W** et **Q** sont comptés positivement (+) s'ils sont reçus par le système et sont comptés négativement (-) s'ils sont fournis par le système.

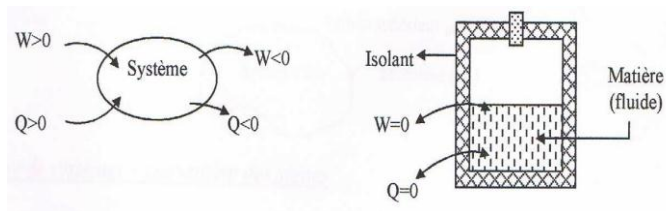
**Unités:** **W** : Exprime en unité de travail (le joule).

**Q** : Exprime en unité de chaleur (la calorie).

$$\begin{cases} 1cal = 4,185 \text{ joules} \\ 1thermie = 10^6 cal \\ 1frigorie = 10^{-6} cal \end{cases}$$

Avec ces conventions, il est évident que le travail **W** reçu par le système S, est égal au travail fourni par le milieu extérieur.  $W = -W_e$

**NB:** 1 gramme d'eau de  $14,5^\circ C$  à  $15,5^\circ C$ .



### I.3 Etat d'un système- fonctions d'état

#### Etat d'un système:

Un système est défini par son état. L'état d'un système est décrit par un ensemble de variables (ou paramètres) permettant de reconstituer expérimentalement le système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies.

#### Fonctions d'état

On appelle fonction d'état, une grandeur telle que P dont la valeur est connue des Tors que n, V et T dites variables d'état sont connues. La relation qui lie les paramètres d'état (P, V, T), est donnée par l'équation suivante :  $f(P, V, T, n)$  appelée équation d'état.

Gaz parfait:  $P \cdot V - nRT = 0$  ou  $P V = n R T$  équation d'état des gaz parfaits

#### I.3.1 Etat D'équilibre D'un Système

Un système est en état d'équilibre quand toutes les grandeurs (variables) d'état qui le décrivent sont constantes en tout point du système au cours du temps.

Etat d'équilibre d'un gaz parfait

P, V et T sont constantes.

Depuis la première loi :  $Q = \Delta U + W$

$$nC_p \Delta T = nC_v \Delta T + nR \Delta T$$

En divisant par  $(n\Delta T) \Rightarrow C_p = C_v + R$

ou  $C_p - C_v = R$  La formule de Mayer

Chaleur fournie ( $Q$ ) est partiellement utilisée en  $\Delta U$  et  $W$ .

$$\frac{\Delta U}{Q} = \frac{nC_v \Delta T}{nC_p \Delta T} = \frac{C_v}{C_p} = \frac{1}{\gamma}$$

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{Q}{\gamma}$$

Travail fait:  $W = Q - \Delta U = Q - \frac{Q}{\gamma} = Q(1 - \frac{1}{\gamma})$

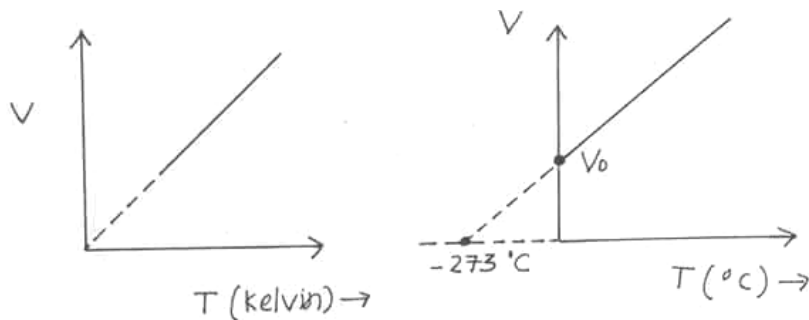
$$W = Q(1 - \frac{1}{\gamma})$$

Pour monoatomique:  $\gamma = \frac{5}{3} \Rightarrow \Delta U = \frac{3}{5}Q, W = \frac{2}{5}Q$

Diatomique:  $\gamma = \frac{7}{5} \Rightarrow \Delta U = \frac{5}{7}Q, W = \frac{2}{7}Q$

polyatomique:  $\gamma = \frac{4}{3} \Rightarrow \Delta U = \frac{3}{4}Q, W = \frac{1}{4}Q$

### Diagrammes indicateurs



Pente du graphique  $V \sim T$   $graph = m = \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$  est inversement proportionnelle pour  $P$ .

Si le processus isobare est fait à une pression plus élevée la pente est de moins.

De même pente du graphique  $V \sim T$   $graph = m^1 = \frac{T}{V} = \frac{P}{nR}$  est directement proportionnel pour la pression.

Graphique  $V \sim T$   $graph$ :  $V \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{nR}{P}$

$\downarrow$   $\downarrow$   
 $y$   $x = C$

(Hyperbole rectangulaire)

Plus grand P  $\Rightarrow$  moins C  $\Rightarrow$  RH deviendra net et proche de l'origine/ des axes.

\* POUR LE PROCESSUS ISOBARIQUE \*

$$\Delta U = nC_V \Delta T \text{ (valable pour tous les processus)}$$

$$W = P \Delta V = nR \Delta T$$

$$Q = nC_p \Delta T$$



POUR LE PROCESSUS ISOCHORIQUE ( $V=C$ ):

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$$

Depuis la première loi:  $Q = W + \Delta U = \Delta U$

$$\Rightarrow Q = \Delta U = nC_v \Delta T$$

Chaleur fourni est complètement converti en  $\Delta U$  sans travailler.

ISOBARIQUE | PROCÉDÉ À PRESSION CONSTANTE

Le gaz est confiné dans un piston cylindre arrangement avec le piston libre de se déplacer mais ayant **charge fixe** à garder pression constante:

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \left( \frac{nR}{P} \right) = \text{const}$$

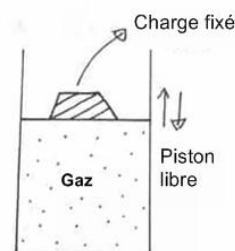
$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

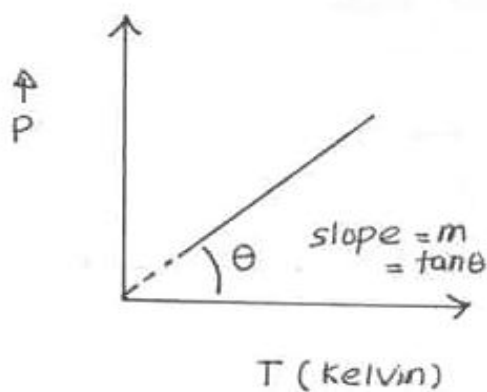
Équation de processus:

Entre deux états:  $(P, V_1, T_1)$  et  $(P, V_2, T_2)$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ peu être appliqué}$$

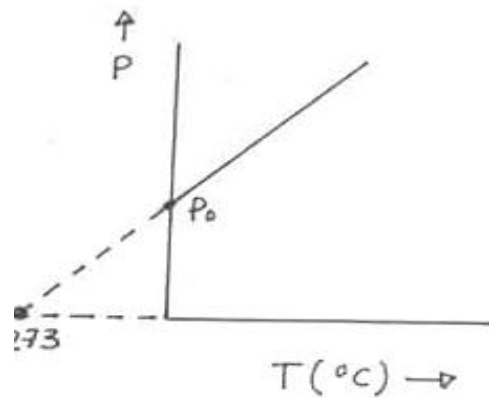
$T_1$  et  $T_2$  doit être en kelvin)





A OK,  $P=0$

$\text{pente de } P \sim T \Rightarrow \frac{P}{T} = m = \frac{nR}{V}$



A  $0^\circ\text{C}$ , pression  $P_0 \neq 0$

la pente est inverse prop de K volume

$\Rightarrow$  Le plus grand le volume le plus moins

la Pente de graphique  $P \sim T$ , le plus la pente du graphique  $T \sim P$   $m^1 = \frac{V}{nR}$ .

$P \sim \frac{1}{T}$  graph

$PV = nRT$

$\Rightarrow P \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{nR}{V}$

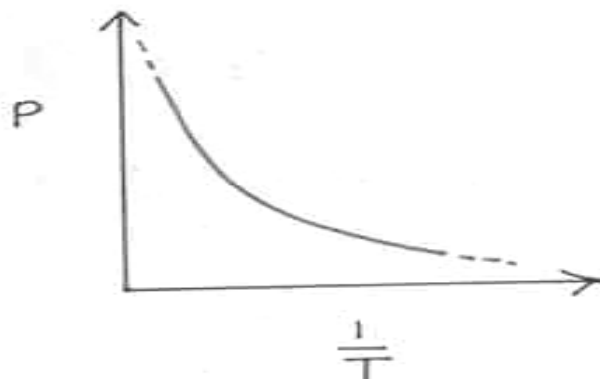
$\downarrow \quad \downarrow$   
 $y \quad x = C$

(Hyperbole rectangulaire)

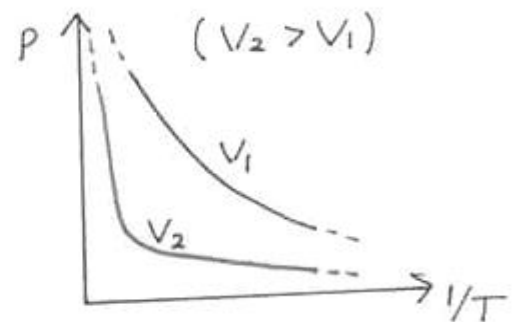
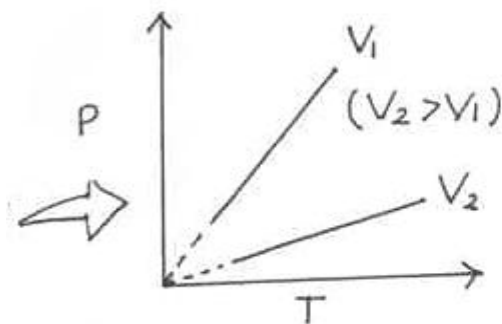
**Remarque:** plus grand  $V \Rightarrow$  moins

$C$  pour hyperbole rectangulaire  $\Rightarrow$

il deviendra net et proche des axes /origine.



Moins pente  
 $\Rightarrow$  plus grand  
 volume



Exemple: Un gaz est confiné dans un vase à volume constant lorsque la température du gaz augmente de  $1^{\circ}\text{C}$ , c'est la pression augment de 0,257 y. Trouver l'initiale température du gaz.

Sol: pression initiale = P,

température initiale = T (kelvin)

$$\text{pression finale} = P + \frac{0,25}{100} \cdot P$$

$$\text{température finale} = (T+1)$$

$$= 1.0025P$$

$$[1^{\circ}\text{C augmente} = 1 \text{ K augmente}]$$

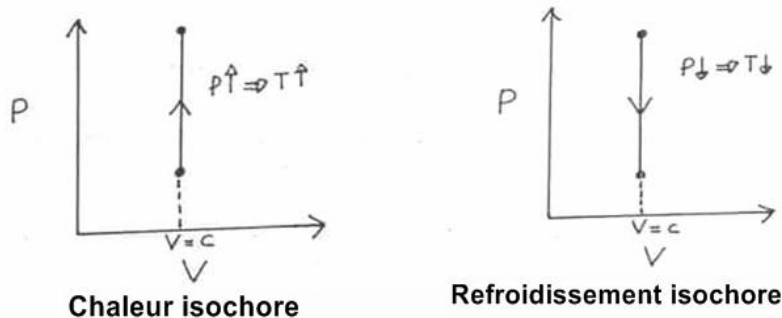
Comme volume est constant  $V = C$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{1.0025P}{T+1}$$

$$\Rightarrow \frac{T+1}{T} = 1.0025 \Rightarrow 1 + \frac{1}{T} = 1.0025$$

$$\Rightarrow T = \frac{1}{1.0025} \Rightarrow \frac{1000}{2.5} = 400 \text{ K} = 127^{\circ}\text{C} \text{ (réponse)}$$

Diagrammes Indicateurs



#### I.4 Processus thermodynamiques

Processus dans lequel l'ensemble des variables thermodynamiques telles que les changements P,V,T sont appelés processus thermodynamiques.

Compte tenu d'un nombre fixe de moles / Système fermé ( $n = \text{constant}$ ) sous des conditions idéales 15 supposées ( $PV = nRT$  est applicable). Processus à volume constant / Processus isochore / Processus isométrique: Le gaz est confiné dans un piston cylindre arrangement à piston fixe.

$$V = \text{constant}, Pv = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \left(\frac{nR}{V}\right) = \text{const.}$$

$$\text{Équation de processus: } \frac{P}{T} = \text{constante}$$

Entre deux états  $(P, V, T_1)$  et  $(P_2, V, T_2)$

On peut utiliser:  $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$   $\{T_1, T_2 \text{ doit être en Kelvin}\}$

Exemple: Une masse donnée d'un gaz parfait est contenue dans un vase de volume fixe. À 27 °C, la pression du gaz est avérée être de 2.4 atm. Trouvez sa pression si le gaz est chauffé à 52°C.

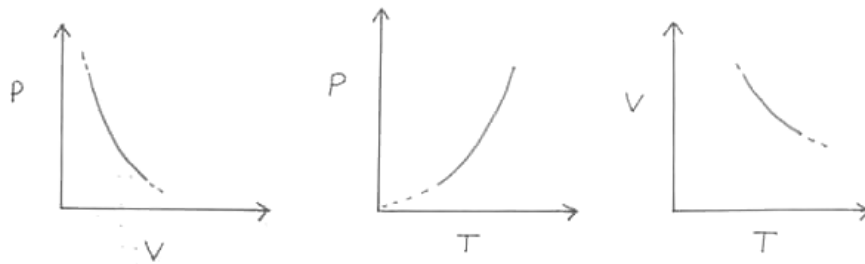
Sol:  $P_1 = 2.4 \text{ atm}$ ,  $T_1 = 273 + 27 = 300 \text{ K}$

$P_2 = ?$ ,  $T_2 = 273 + 52 = 325 \text{ K}$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{T_2}{T_1} \times P_1 = \frac{325}{300} \times 2.4 = 2.6 \text{ atm (Réponse)}.$$

Dans le processus adiabatique si l'état d'un système change de  $(P_1, V_1, T_1)$  au  $(P_2, V_2, T_2)$ , les relations suivantes peuvent être appliquées

- $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$
- $P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$



- $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$

### Diagrammes indicateurs

Exemple: Un gaz monoatomique idéal initialement à pression  $P_0$  et température Pour augmenter soudainement à 8 fois son volume initial. Trouvez sa pression et température finale.

Sol: **Expansion/changement soudain est adiabatique.**

(Puisque l'échange de chaleur soudain n'est pas possible)

\* Les changements lents peuvent être considérés comme isothermes

Le gaz est monoatomique  $\Rightarrow \gamma = \frac{5}{3}$ , donné:  $V_2 / V_1 = 8$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = T_0 \left(\frac{1}{8}\right)^{5/3-1}$$

$$= P_0 \left( \frac{1}{8} \right)^{5/3}$$

$$= P_0 \left[ \left( \frac{1}{2} \right)^3 \right]^{5/3}$$

$$= P_2 \frac{P_0}{32} (\text{réponse})$$

$$= T_0 \left[ \left( \frac{1}{2} \right)^3 \right]^{\frac{2}{3}}$$

$$T_2 = \frac{T_0}{4} (\text{réponse})$$

Exemple: Une mole d'hélium se dilate jusqu'à deux fois de son volume initial à température constante 27°C.

Retrouvez les travaux effectués par le gaz en Joule.

$$\text{Sol: } T = 273 + 27 = 300K = \text{Const. et } V_f = 2V_1$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_1} = \frac{1,25}{3} \cdot 300 \cdot 2n$$

$$[R = 8.314 \approx \frac{25}{3}]$$

$$= 2500 \times 0.693 = 1732 \text{ J (réponse)}$$



Murs isolants/ adiabatiques

## PROCESSUS ADIABATIQUE

Le gaz est contenu dans un piston cylindre arrangement ayant murs isolants / adiabatiques.

Dans ce processus, l'échange de chaleur est zéro

$$Q = 0$$

P, V, T tous les changements dans ce processus.

Sous forme différentielle

$$dU + dW = 0$$

$$nC_v dT + PdV = 0 \Rightarrow n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} dT + \frac{nRT}{V} dv = 0$$

Processus équation:

$$1. PV^\gamma = C, \quad \text{utilisant: } PV = nRT \text{ autre}$$

$$\text{Les formes sont: } 2. TV^{\gamma-1} = C \quad \text{et}$$

$$3. P^{1-\gamma} T^\gamma = C$$



Module de compressibilité isotherme:

$$B = \frac{dP}{\frac{-dV}{V}} = -\frac{dP}{dV} \cdot V = -(pente)V$$

$$B = -\left(-\frac{P}{V}\right) \cdot V = P$$

Module de masse isotherme  $B = P$

\* Compressibilité isotherme  $C = \frac{1}{B} = \frac{1}{P}$

Le plus la pression sera le moins la compressibilité sera difficile de compresser le gaz.

**\* Les deux pentes  $M_{T=c}$  et le module de masse B sont indépendants de la nature du gaz (atomique/  $\gamma$ )**

\* Comme  $T = C \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

$$Q = W$$

La chaleur fournie est entièrement utilisée dans W sans  $\Delta U$

Travail fait  $W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$

$$= nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT [\ln v]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 2.303nRT \log_{10} \frac{V_f}{V_i}$$

$$= nRT \ln \frac{P_i}{P_f} = 2.303nRT \log_{10} \frac{P_i}{P_f}$$

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f} \text{ puisque } P_i V_i = P_f V_f$$

# Chapitre 02

## Chapitre II : Introduction thermodynamique sur le théorème des phases

### II.1 Définition de la matière

La matière peut se présenter sous plusieurs phases dans les conditions standards de pression et de température<sup>1</sup> et changer de phase lorsqu'on modifie ces conditions.

Le formalisme adapté pour décrire ces transitions de phases est celui de la thermodynamique.

Nous allons traiter deux cas simples:

- Les corps simples.
- Les mélanges binaires de corps simples.

<sup>1</sup> Standards ( $T = 25^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ), normales ( $T = 0^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$  et  $P = 1\text{ atm}$ ).

### II.2 Variables thermodynamiques

Pour décrire l'état d'un système, il suffit en général de préciser les valeurs d'un nombre restreint de variables macroscopiques (ex. :  $V, T$  pour un fluide), les autres observables étant alors des fonctions d'état des variables de départ ( $P = P(V, T)$ ).

On a donc a priori le choix des variables (en choisissant  $P, T$  alors  $V = V(P, T)$ ).

Le nombre de variables nécessaires dépend des possibilités d'échange d'énergie entre le système et l'extérieur. Le choix des variables pertinentes est donc fonction des conditions expérimentales (c'est à dire du nombre de paramètres de contrôle).

#### II.2.1 Paramètres de contrôle et potentiels thermodynamiques

- un **paramètre de contrôle** (ou paramètre extérieur) est une variable d'état du système ou de son environnement dont la valeur est **fixée** au cours de l'évolution envisagée).
- une **variable interne** (ou paramètre intérieur) est une variable d'état **libre** de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

L'ensemble des paramètres de contrôle guide la construction d'une fonction d'état, appelée **potentiel thermodynamique**, à partir de produits de variables **intensives** ( $T, P, \dots$ ) et **extensives** ( $S, V, \dots$ ).

Remarque : Ces variables sont liées conjuguées entre elles.

### Principaux potentiels thermodynamiques

Potentiel	Différentielle	Variables externes	Var. conjuguées
thermodynamique <sup>3</sup>		(param. contrôle)	(internes)
$U$	$dU = TdS - PdV$	$(S, V)$	$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right _V$
(Energie interne)			$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _S$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$(T, V)$	$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V$
(Energie libre)			$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _T$
$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	$(S, P)$	$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right _P$
(Enthalpie)			$V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right _S$
$G = U - TS + PV$	$dG = -SdT + VdP$	$(T, P)$	$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P$
			$V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right _T$

### II.3 Equilibre thermodynamique

Considérons un système à la température  $T$  et pression  $P$  en contact avec un milieu extérieur à la température  $T_0$  et pression  $P_0$ . Il n'est pas à l'équilibre et va évoluer. Il reçoit une quantité de chaleur  $Q$  et un travail  $-P_0\Delta V$ . la variation d'énergie interne s'écrit  $\Delta U = Q - P_0\Delta V$  et la variation d'entropie est  $\Delta S \geq Q/T_0$ . On en déduit:

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{avec} \quad G = U + P_0 V - T_0 S$$

**Dans une transformation à  $(P, T)$  fixes le système évolue de façon à minimiser  $G$ .  
A l'équilibre,  $G$  est minimale.**

**N.B.:** la diminution d'enthalpie libre est égale au travail maximal récupérable au cours de révolution (et le maximum est atteint pour une évolution réversible).