

## CH1 : INTRODUCTION ET DEFINITIONS

La thermodynamique est la science qui étudie les échanges d'énergie entre systèmes macroscopiques.

La thermodynamique est une branche des sciences physiques s'intéressant aux phénomènes impliqués dans les systèmes, à l'échelle macroscopique, possédant un très grand nombre de particules.

Exemple : Dans  $1 \text{ cm}^3$  d'air, le nombre de molécules est d'environ  $3.10^{19}$ . Chacune de ces molécules subit environ  $10^{10}$  collisions par secondes : Energie, température, pression, ...

### 0)- Introduction

Il existe trois états de la matière :

- l'état solide
- l'état liquide
- l'état gazeux.

Le passage d'un état à un autre est appelé changement de phase ou changement d'état.

Le diagramme suivant montre les différents changements d'état qui existent entre les trois phases tout en précisant les chaleurs latentes mises en jeu lors du changement d'état et la température fixe correspondante du changement d'état .

### D) Langage thermodynamique :

En thermodynamique, on utilise certains termes auxquels est attaché un sens bien précis et particulier.

#### I-1 Système :

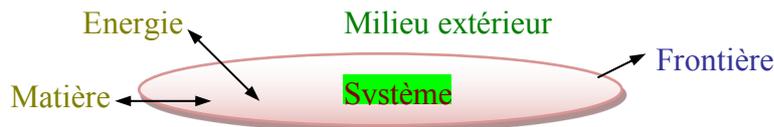
C'est un corps ou un ensemble de corps de masse bien déterminée et délimitée dans l'espace par une surface fermée appelée **frontière**.

#### I-2 Milieu extérieur :

Tout ce qui se trouve à l'extérieur de cette frontière est appelé milieu extérieur. A travers cette frontière, s'effectuent les échanges d'énergie et de matière entre le système et le milieu extérieur.

#### I-3 Univers :

Système + Milieu extérieur



#### I-4 Système isolé :

C'est un système qui n'échange ni travail, ni chaleur, ni matière avec le milieu extérieur.

#### I-5 Système fermé, Système ouvert :

Un système est dit fermé s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur. Dans le cas contraire c'est un système ouvert.

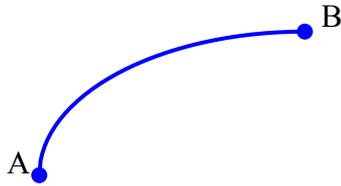
#### I-6 Etat d'un système :

L'état d'un système thermodynamique est déterminé par des propriétés globales, appelées variables (ou propriétés ou grandeurs) macroscopiques. Exemple : P, T, V, m, ...

- **Etat d'équilibre** : On dit qu'un système est dans un état d'équilibre lorsque toutes les variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

### I-7 Transformation :

Une transformation est le passage d'un système d'un état à un autre.



Une transformation AB est une suite des états dont A est l'état initial et B est l'état final. A et B sont des états d'équilibre, les états intermédiaires entre A et B ne sont pas forcément des états d'équilibre.

### I-7-1 Transformation réversible, Transformation irréversible :

Une transformation est dite réversible lorsqu'elle est réalisée :

- De manière quasi-statique : le système étant à chaque instant infiniment proche de l'équilibre.
- Sans phénomène dissipatif, tel que : frottement, effet Joule, ...

La transformation est irréversible dans le cas contraire.

Toutes les transformations réelles sont irréversibles.

### I-7-2 Transformations particulières :

- Transformation **isotherme** : C'est une transformation durant laquelle la température reste constante :  $T = Cte$
- Transformation **isochore** : C'est une transformation durant laquelle le volume reste constant :  $V = Cte$
- Transformation **isobare** : C'est une transformation durant laquelle la pression reste constante :  $P = Cte$
- Transformation **adiabatique** : C'est une transformation durant laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur :  $Q = 0$

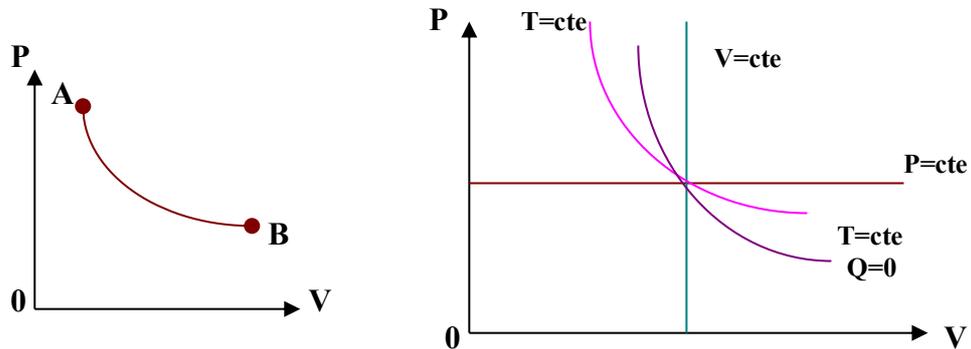
### I-8 Convention de signes :

Conformément à la règle habituelle, on compte positivement tout ce qui est reçu par le système du milieu extérieur ( travail, chaleur, matière, ... )



### I-9 Représentation graphique ; diagramme de Clapeyron :

Pour représenter une transformation on utilise souvent le diagramme de Clapeyron :  $P = f(V)$ .



### II- Classification des grandeurs d'état :

Il existe deux sortes de grandeurs (variables) d'état :

- grandeurs **extensives**,
- grandeurs **intensives**.

#### II-1 Grandeurs extensives :

Une grandeur, **G**, est dite extensive si elle ne peut être définie que pour le système entier et si elle vérifie la propriété d'additivité, c'est à dire :  $G(a + b) = G(a) + G(b)$  ( a et b sont des systèmes )

Exemples de grandeurs extensives : la masse, m, le nombre de moles, n, le volume, V, la chaleur, Q.

#### II- 2 Grandeurs intensives :

Une grandeur, **g**, est dite intensive si elle est définie en tout point du système : exemples : température T, pression P.

Si la grandeur intensive, **g**, est constante en tout point du système on dit que la variable **g** est **uniforme**.

Si tous les variables intensives d'un système sont **uniformes**, alors le système est **une phase** : système **homogène**. Le système constitué de plusieurs phases est un système **hétérogène**.

#### II-3 Grandeurs massique, molaires, volumique :

A toute grandeur extensive **G**, correspond une grandeur intensive **g**, par unité de masse ou par unité de mole ou par unité de volume :

- grandeur **massique** (ou **spécifique**) :  $g = \frac{G}{m}$  ; exemple : **volume massique**

$$v = \frac{V}{m}$$

- grandeur **molaire** :  $g = \frac{G}{n}$  ; exemple : **masse molaire**  $M = \frac{m}{n}$

- grandeur **volumique** :  $g = \frac{G}{V}$  ; exemple : **masse volumique**  $\rho = \frac{m}{V}$

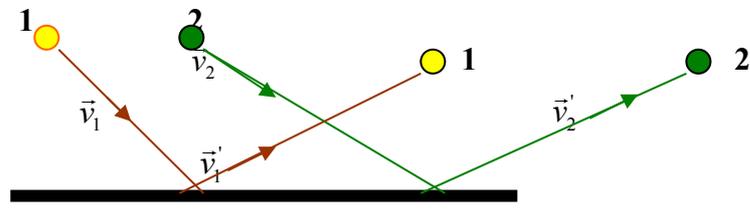
#### II- 4 Exemples de grandeurs intensives :

##### II-4-1 La pression :

##### a) définition :

Soit une surface matérielle S, les molécules frappant la paroi de surface S, subissent une variation de leurs vitesses et par conséquent, exercent une force sur la paroi S, cette force est une grandeur variable dans le temps et dans l'espace.

La pression est définie par la force moyenne par unité de surface :  $P = \frac{F_{moy}}{S}$



- b) Unités de la pression : (S.I.)  $N/m^2 = Pa = Pascal$**   
**1 atmosphère = 1 atm =  $1.013 \cdot 10^5 Pa$**   
**1 bar =  $10^5 Pa$**   
**1 kPa =  $10^3 Pa$**   
**1 Torr = 1 mmHg =  $\frac{1.013 \cdot 10^5}{760} Pa = 133.3 Pa$**

**c) Loi fondamentale de l'hydrostatique**

On a  $P = P(x,y,z)$  et les équations de l'hydrostatique s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{yz} = 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{xz} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{xy} = -\rho g$$

avec  $\rho$  : densité volumique et  $g$  : accélération de la pesanteur

En intégrant, on obtient :  $P = -\rho g z + cte$

**On conclut que la pression P ne dépend ni de x ni d'y, doit rester constante dans tout plan horizontal.**

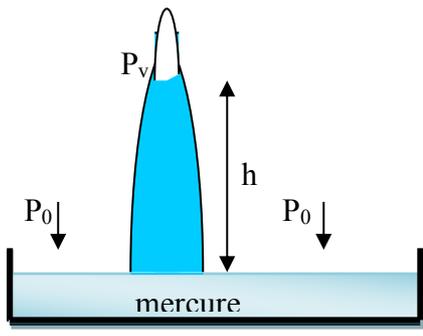
**\* Loi fondamentale de l'hydrostatique : La différence de pression entre deux points situés dans le même fluide incompressible est proportionnelle à la dénivellation :**

$$P_A - P_B = \rho g (Z_A - Z_B)$$

**d) Mesure de la pression :**

- Baromètre ( Toricelli 1643):**

Le baromètre est un instrument de mesure de la pression atmosphérique de l'air, Il est constitué d'un tube et d'une cuvette contenant du mercure ( Hg )



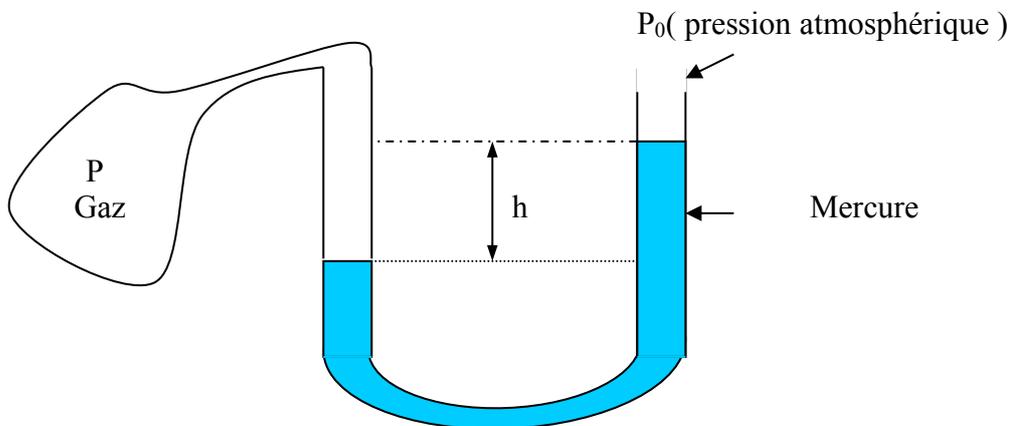
L'expérience montre que :

- Le vide au sommet du tube est soumis à la pression nulle  $P_v = 0$ ,
- Le mercure contenu dans le tube ne s'écoule pas à cause du soutien de la pression exercée par de l'extérieur (pression atmosphérique).
- La loi hydrostatique donne :  $P_0 - P_v = \rho gh$  ( $\rho = 13.6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  et  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ )
- Sous les conditions normales de température  $T = 25^\circ\text{C}$ , la hauteur de mercure s'immobilise à  $h = 760 \text{ mm}$ .

$P_{\text{atm}}$  = pression atmosphérique = 1 atmosphère = 1 atm  
 = 1.013 105 pascalle ( Pa )  
 = 760 mmHg  
 = 10.34 m d'eau

- **Tube en U.**

C'est un tube qui a la forme de la lettre U ( souvent en verre )



$$P - P_0 = \rho gh \Rightarrow P = P_0 + \rho gh$$

- **Manomètre**

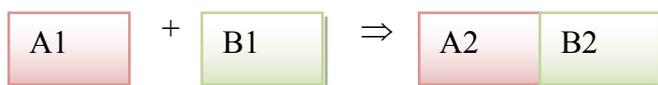
Il existe plusieurs sortes de manomètres suivant la technologie employée.

### I-4-2 La température : Thermométrie

On introduit la notion de température à partir de l'équilibre thermique.

**a) équilibre thermique :**

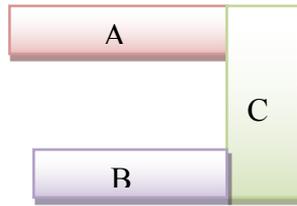
Considérons deux systèmes isolés A et B caractérisés par des états initiaux  $A_1$  et  $B_1$ . Mettons les en contact thermodynamique. Les deux systèmes évoluent vers des états finaux  $A_2$  et  $B_2$ . On dit alors que les deux systèmes thermodynamiques A et B sont en équilibre thermique.



## b) Principe Zéro de la thermodynamique

### ○ Enoncé :

Si deux systèmes thermodynamiques A et B sont en équilibre thermique avec un troisième, ils sont eux même en équilibre thermique.



(A est en équilibre avec C) et (B est en équilibre avec C) ce qui implique (A est en équilibre avec B).

### c) Notion de température :

Le principe Zéro montre qu'il doit exister une grandeur commune aux trois systèmes A, B et C.

Cette grandeur, appelée **température**, est représentée par le symbole **T** ( ou **t**) :

- Tous les systèmes en équilibre thermiques ont même température.
- Les systèmes qui ne sont pas en équilibres thermiques ont des températures différentes.

On introduit donc la notion de température pour caractériser les différents degrés d'échauffement des corps.

### d) Thermométrie

Pour pouvoir effectuer des mesures de la température et établir une échelle de température on doit se baser sur des phénomènes physiques et sur des faits expérimentaux :

- A l'échauffement la majorité des corps se dilatent :  $L=L_0(1+\alpha t)$  (longueur) ou  $V=V_0(1+\alpha t)$  (volume)

- La résistance électrique des métaux augmente avec la température :  $R = R_0(1+\alpha t)$ .

Sur ces deux principes est basé l'instrument servant à mesurer de la température des corps, appelé **Thermomètre**, grâce au principe de l'équilibre thermique.

Un thermomètre doit posséder les qualités suivantes :

- la sensibilité
- la précision
- la reproductibilité des ses

indications.

- **Thermomètre à liquide** (mercure, alcool, ...)

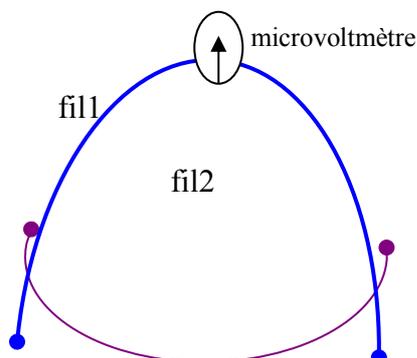
Le corps thermométrique est liquide, alors que la grandeur thermométrique est le volume du liquide. La gamme de température mesurable varie entre  $-38^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ .

- **Thermomètre à résistance :**

Le corps thermométrique est un fil métallique alors que la grandeur thermométrique est la résistance électrique. La gamme de température mesurable peut atteindre jusqu'à  $1200^{\circ}\text{C}$ .

- **Thermocouple :**

Il s'agit de deux fils métalliques de nature différente soudés en deux points A et B. Le thermocouple est très utilisé pour les hautes températures.



**A**  
**T1**

**B**  
**T2**

**\* Echelle de température :**

- **Echelle centésimale ( deux points fixes ) : Celsius :**

L'échelle centésimale linéaire est définie par la fonction thermométrique :  $t = a X + b$   
 $t$  étant la température,  $X$  la grandeur mesurable, et  $a$  et  $b$  sont des constantes déterminées par les deux points fixes choisis arbitrairement :

- la température zéro (0), lorsque le thermomètre est dans la glace fondante,
- La température cent (100), lorsque le thermomètre est dans la vapeur d'eau bouillante.

Soient  $X$  la variable thermométrique correspondant à  $t$ ,  $X_0$  la variable thermométrique correspondant à  $0^\circ\text{C}$  et  $X_{100}$  la variable thermométrique correspondant à  $100^\circ\text{C}$ , on a :  $0 = a X_0 + b$  et  $100 = a X_{100} + b$ , Ce qui implique que  $t = \frac{100(X - X_0)}{(X_{100} - X_0)}$  (en degré  $^\circ\text{C}$ )

Inversement la grandeur  $X$  est une fonction linéaire de la température :

$$X = X_0 ( 1 + kt ) \text{ avec } k = \frac{(X_{100} - X_0)}{(100X_0)} = -\frac{1}{b}.$$

- **Echelle Farenheit**

A  $0^\circ\text{C}$  (fusion de la glace) correspond  $32^\circ\text{F}$

A  $100^\circ\text{C}$  (ébullition de l'eau) correspond  $212^\circ\text{F}$

A  $\theta^\circ\text{C}$  (valeur quelconque) correspond  $\theta^\circ\text{F}$

On a  $(\theta^\circ\text{F} - 32)/(\theta^\circ\text{C} - 0) = (212 - 32)/(100 - 0)$

Ce qui donne :  $\theta^\circ\text{F} = 32 + 1.8 \theta^\circ\text{C}$

- **Echelle Reaumur :  $\theta_R$**

$$\theta_R = 0.8 \theta^\circ\text{C}$$

- **Température absolue: ( échelle absolue)**

$$T = t (^\circ\text{C}) + 273.15 = t (^\circ\text{C}) + 1/\alpha \text{ ( unité K)}$$

La physique classique postulait qu'au zéro absolu tout mouvement atomique et moléculaire devrait cesser.

**I-4-3 Titre massique, titre molaire, concentration :**

Soit un système à deux constituants A et B, de volume  $V$  et soient  $m_A$  et  $m_B$  les masses de A et de B présentes dans  $V$  et  $n_A$  et  $n_B$  le nombre de moles de A et de B on a :

- **Titre massique :**

$$\tau_A = \frac{m_A}{(m_A + m_B)}$$

$$\text{et } \tau_B = \frac{m_B}{(m_A + m_B)}$$

$$\text{avec } \tau_A + \tau_B = 1$$

- **titre molaire**

- phase liquide ou solide :

$$x_A = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} \quad \text{et} \quad x_B = \frac{n_B}{(n_A + n_B)} \quad \text{avec} \quad x_A + x_B = 1$$

- phase gazeuse:

$$y_A = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} \quad \text{et} \quad y_B = \frac{n_B}{(n_A + n_B)} \quad \text{avec} \quad y_A + y_B = 1$$

On a :  $n_A = \frac{m_A}{M_A}$  ,  $n_B = \frac{m_B}{M_B}$  ,  $M_A$  et  $M_B$  les masses molaires de A et B

$$\text{On a} \quad x_A = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} = \frac{\frac{\tau_A}{M_A}}{\left( \frac{\tau_A}{M_A} + \frac{\tau_B}{M_B} \right)}$$

$$\text{et} \quad \tau_A = \frac{m_A}{(m_A + m_B)} = \frac{x_A \cdot M_A}{(x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B)}$$

- Concentration massique:  $\rho_A = \frac{m_A}{V}$  (kg/m<sup>3</sup>)

- Concentration molaire:  $C_A = \frac{n_A}{V}$  (mol/m<sup>3</sup>)

## CH2 : GAZ PARFAITS – GAZ REELS

### II-1 Equation d'état

Dans un système thermodynamique en équilibre, on peut définir un grand nombre de variables d'état : volume, température, pression, densité, titre, etc. Mais ces grandeurs d'état qui caractérisent l'état du système ne sont pas tout indépendantes. Un nombre très limité de variables indépendantes est suffisant pour caractériser le système tout entier. Ce nombre est donné par la formule de Gibbs :

$$v = c + 2 - \varphi$$

Avec  $v$  : le nombre de variables indépendantes

$c$  : le nombre de constituant du système

$\varphi$  : le nombre de phases du système

Le choix des variables indépendantes est arbitraire, tout en cherchant la simplicité des relations qui caractérisent une transformation donnée d'un système. Toutes les autres variables du système s'expriment en fonction de ces variables indépendantes.

On appelle **équation d'état** la relation qui lie ces grandeurs d'état. Et c'est une relation entre les grandeurs intensives et les grandeurs extensives.

### II-2 Gaz parfaits

L'état gazeux est caractérisé par sa densité faible. En ce sens, la particule qui constitue le gaz passe la majorité de son temps dans un état libre, en mouvement. C'est ce qu'on appelle le mouvement brownien des particules.

Un **gaz parfait** est défini comme étant un gaz dont les distances entre les molécules constituant le gaz, sont infiniment grandes par rapport aux dimensions des molécules, l'énergie potentielle est alors nulle et l'énergie interne se réduit uniquement à l'énergie cinétique d'agitation thermique.

Un **gaz parfait** est défini, par conséquent, comme étant un fluide idéal qui satisfait l'équation d'état :

$$\boxed{PV = nRT}$$

Avec  $P$  : la pression( Pascal )

$V$  : le volume ( en m<sup>3</sup> )

$T$  : la température( en degré K)

$R$  : la constante des gaz parfait,  $R = 8.314 \text{ J/mole. K}$

$n$  : le nombre de mole.

Si on pose  $n = m/M$  (  $m$  : la masse du système,  $M$  : la masse molaire) on a :

$$\boxed{PV = \frac{m}{M} RT}$$

$$\boxed{PV = mrT} \quad \left( \text{on pose } r = \frac{R}{M} \right)$$

Ainsi un gaz parfait doit obéir aux lois suivantes :

- **1) Loi de Charles** : A volume constant, la pression d'un gaz parfait est une fonction linéaire de la température :  $P = P_0 ( 1 + \beta_0 \theta )$

- **2) Loi de Gay-Lussac** : A pression constante, le volume d'un gaz parfait est une fonction linéaire de la température :  $V = V_0 (1 + \alpha_0 \theta)$
- **3) Loi de Mariotte** : A température constante le produit de la pression et du volume d'un gaz parfait est constant :  $PV = Cte$
- **4) Loi d'Avogadro** : Dans les mêmes conditions de température et de pression, une mole occupe le même volume quel que soit le gaz parfait.

### II-3 Pression partielle :

Soit un mélange gazeux de deux constituants A et B, dont les nombres de moles sont respectivement  $n_A$  et  $n_B$ . Ce mélange gazeux a un volume  $V$ , une pression totale  $P$  et une température  $T$ .

Nous nous plaçons dans l'hypothèse du mélange idéal de gaz parfait, à savoir :

- pas d'interaction entre les molécules de A,
- pas d'interaction entre les molécules de B,
- pas d'interaction entre les molécules de A et de B.

La **pression partielle**  $P_A$  est la pression qu'aurait le gaz s'il occupe le volume total  $V$  tout seul à la température  $T$ .

On a :

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_B V = n_B RT$$

$$P V = (n_A + n_B) RT \text{ avec } n = n_A + n_B$$

Ce qui donne :  $P = P_A + P_B$  et dans le cas général  $P = \sum_i P_i$

$$P_A = \frac{n_A}{n} P \text{ ou bien } \frac{P_A}{n_A} = \frac{P_B}{n_B} = \frac{P}{n} \text{ ou bien } P_A = x_A P \text{ ou } P_B = x_B P = (1 - x_A) P$$

### II-4 Gaz réels

Les lois des gaz parfaits ne sont que des lois limites, qui ne sont vérifiées exactement que pour des valeurs faibles de la pression, et sous réserve que la température ne soit pas voisine de zéro absolu.

Un gaz réel est caractérisé par le facteur de compressibilité  $Z$  défini par :

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

Dans le cas d'un gaz parfait  $Z = 1$ , le tableau suivant donne les valeurs expérimentales de  $Z$  à  $0^\circ\text{C}$  sous diverses pressions de quelques gaz réel :

Gaz	Z		
	P = 0.1 bar	P = 1 bar	P = 50 bars
H <sub>2</sub>	1.0002	1.0007	1.0313
N <sub>2</sub>	0.9999	0.9995	0.9841
O <sub>2</sub>	1.0000	0.9992	0.9565
CO <sub>2</sub>	0.9993	0.9932	0.1040
CH <sub>4</sub>	-	0.9979	0.8822

On voit d'après ce tableau que le facteur de compressibilité  $Z$  dépend de la nature chimique du gaz, de la pression et de la température.

En tenant compte des interactions intermoléculaires des gaz réels et en se basant sur la théorie cinétique des gaz, plusieurs auteurs ont proposé des équations pour remplacer l'équation des gaz parfaits :

**a) Equation de Viriel :**

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} \dots$$

$B, C, D, \dots$  dépendent uniquement de la

température

On se limite le plus souvent aux termes  $B$  et  $C$ .

**b) Equation de Van Der Waals:**

$$(P + \pi)(V - b) = RT \quad \text{avec } \pi = \frac{a}{V^2}$$

$\pi$  étant la pression résiduelle et  $b$  le covolume,  $a$  et  $b$  sont des constantes.

**c) Equation de Berthelot:**

$$(P + \pi')(V - b') = RT \quad \text{avec } \pi' = \frac{a'}{TV^2}, \quad a' \text{ et } b' \text{ sont des constantes.}$$

**d) Equation de Dieterici :**

$$P(V - b'') \exp\left(\frac{a''}{RTV}\right) = RT$$

**e) Equation de Beattie - Brigman**

$$\left(P + \frac{A}{v^2}\right) = \frac{rT(1 - \varepsilon)}{v^2} (v + B)$$

$$\text{avec } A = A_0\left(1 - \frac{a''}{v}\right), \quad B = B_0\left(1 - \frac{b''}{v}\right) \text{ et } \varepsilon = \frac{c}{vT^3}$$

$A_0, B_0, a'', b''$  et  $c$  sont choisis suivant le domaine de la température  $T$  et de la pression  $P$ . Les gaz réels se comportent très approximativement comme des gaz parfaits lorsque la pression est faible.

## II-5 Coefficients thermoélastiques :

Ils permettent de caractériser l'état d'un gaz :

- Coefficient de compressibilité :  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$
- Coefficient de dilatation thermique :  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
- Coefficient d'augmentation de pression :  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$