

**UNIVERSITE MOHAMMED V  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
RABAT**

**PRECIS DU COURS DE THERMODYNAMIQUE 1**

**MODULE DE PHYSIQUE I**

**FILIERE : LICENCE EIR & SMIA,SMPC**

## Rappels et compléments de mathématiques

### I) Fonction d'une seule variable

La variable  $y$  est dite fonction de la variable  $x$  si la donnée de la valeur de  $x$  fixe la valeur (éventuellement les valeurs) de  $y$  :  $y = f(x)$

Où  $f(x)$  symbolise une expression mathématique où intervient  $x$ .

#### Exemples de fonctions :

Fonctions polynômes:

$$y = a_0 + a_1x^1 + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n$$

Fonctions trigonométriques :

$$y = \cos(x); y = \sin(x); y = \operatorname{tg}(x)$$

Fonction exponentielle :

$$y = e^x \text{ ou } y = \exp(x)$$

$$y = e^{x_1} \cdot e^{x_2} = e^{x_1+x_2}, \quad e^0 = 1, \quad e^{-x} = \frac{1}{e^x}$$

Fonction logarithme :

$$y = \log_e(x) = \operatorname{Log}(x) = \operatorname{Ln}(x), \quad \text{si } x = e^y$$

$$\operatorname{Ln}(x_1) + \operatorname{Ln}(x_2) = \operatorname{Ln}(x_1x_2),$$

$$\operatorname{Ln}(1) = 0$$

Fonctions trigonométriques inverses :

$$y = \operatorname{Ar} \cos(x) \quad \text{si } -1 \leq x \leq 1, \quad x = \cos y, \quad 0 \leq y \leq \pi$$

$$y = \operatorname{Ar} \sin(x) \quad \text{si } -1 \leq x \leq 1, \quad x = \sin(y), \quad -\frac{\pi}{2} \leq y \leq \frac{\pi}{2}$$

$$y = \operatorname{Ar} \operatorname{ctg}(x) \quad \text{si } x \in \mathbb{R}, \quad x = \operatorname{tg}(y), \quad -\frac{\pi}{2} \leq y \leq \frac{\pi}{2}$$

#### I.1 Dérivée d'une fonction

$$y' = f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

**Exemples :**

$$f(x) = x^n \rightarrow f'(x) = nx^{n-1}$$

$$\cos(x) \rightarrow -\sin(x)$$

$$\sin(x) \rightarrow \cos(x)$$

$$\operatorname{tg}(x) \rightarrow 1 + \operatorname{tg}^2(x) = \frac{1}{\cos^2(x)}$$

$$u(x).v(x) \rightarrow u'(x).v(x) + v'(x).u(x)$$

$$e^x \rightarrow e^x$$

$$\operatorname{Ln}(x) \rightarrow \frac{1}{x}$$

**I.2 Différentielle d'une fonction**

$$y' = f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = f'(x) + \varepsilon(\Delta x) \rightarrow 0$$

$$\Delta y = f'(x).\Delta x + \Delta x.\varepsilon(\Delta x)$$

Au premier ordre:

$$\Delta y = f'(x).\Delta x + \dots$$

Si  $\Delta x \rightarrow 0$  on a  $\Delta \rightarrow d$

La différentielle de la fonction y est notée dy

$$dy = f'(x).dx \quad \text{et la dérivée s'écrira : } f'(x) = \frac{dy}{dx}$$

Cas d'une fonction de fonction :  $y=f(t)$  et  $t=g(x)$

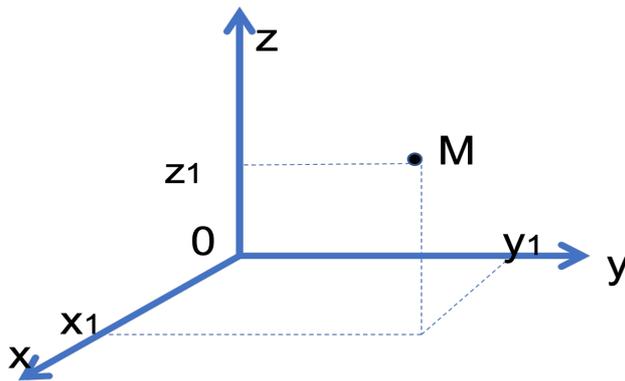
$$y = f(g(x)) \quad , \quad y' = \frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dt} \frac{dt}{dx} = f'g' \quad , \quad dy = f'g'dx$$

**II. Fonction de plusieurs variables**

On peut étendre la notion de fonction, au cas où la connaissance des valeurs de plusieurs variables est nécessaire au calcul d'un nombre qui sera dit fonction de ces variables

Exemples: Fonction du point :  $f(M)$

Un point de l'espace M est repéré par ses coordonnées cartésiennes x, y et z :  $f(M)=f(x,y,z)$



$$f(M) = f(x_1, y_1, z_1)$$

## II.1 Dérivées partielles

Si on considère une fonction à plusieurs variables la dérivée partielle de cette fonction est la dérivée par rapport à une seule variable donnée, les autres variables sont considérées constantes

Prenons le cas d'une fonction à 2 variables  $f(x, y)$

$$f'_x(x, y) = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

$$f'_y(x, y) = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

## II.2 différentielle d'une fonction à plusieurs variables

Soit une fonction à 2 variables  $f(x, y)$  qui subit l'accroissement totale  $\Delta f(x, y)$

$$\Delta f = f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - f(x_0, y_0)$$

$$\Delta f = f(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) - f(x_0 + \Delta x, y_0) + f(x_0 + \Delta x, y_0) - f(x_0, y_0)$$

$$\Delta f = \Delta y \cdot f'_y(x_0, y_0) + \Delta y \cdot \varepsilon(\Delta y) + \Delta x \cdot f'_x(x_0, y_0) + \Delta x \cdot \varepsilon(\Delta x)$$

Si  $\Delta x$  et  $\Delta y$  tendent vers 0 on a  $\varepsilon(\Delta x)$  et  $\varepsilon(\Delta y)$  tendent vers 0 et  $\Delta$  tend vers d

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Et on aura

Dans le cas d'une fonction à trois variables on a

$$df(x, y, z) = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{yz} dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{xz} dy + \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_{xy} dz$$

## II.3 Fonction d'état

Une fonction est dite fonction d'état si elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final ou bien si sa différentielle est une différentielle totale exacte.

Une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final.

Dans le cas de deux variables :

$df(x,y)$  est totale exacte si

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Dans le cas de trois variables :

$df(x,y)$  est totale exacte si :

$$1^\circ) \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \right)_z$$

$$2^\circ) \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \right)_y = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \right)_y$$

$$3^\circ) \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right)_x = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right)_x$$

Si on a

$$df(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

$df(x,y)$  est diff tot exacte si

$$\left( \frac{\partial A(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial B(x, y)}{\partial x} \right)_y$$

Si on a

$$df(x, y, z) = A(x, y, z)dx + B(x, y, z)dy + C(x, y, z)dz$$

$df(x,y,z)$  est diff tot exacte si :

$$1^\circ) \left( \frac{\partial A(x, y, z)}{\partial y} \right)_{z,x} = \left( \frac{\partial B(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y,z}$$

$$2^\circ) \left( \frac{\partial A(x, y, z)}{\partial z} \right)_{y,x} = \left( \frac{\partial C(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y,z}$$

$$3^{\circ}) \left( \frac{\partial B(x, y, z)}{\partial z} \right)_{y,x} = \left( \frac{\partial C(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x,z}$$

#### IV Développement limité d'une fonction

Au voisinage de  $x_0$  : développement de Taylor :

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)(x-x_0)}{1!} + \frac{f''(x_0)(x-x_0)^2}{2!} + \dots + \frac{f^n(x_0)(x-x_0)^n}{n!} + \dots$$

Au voisinage de 0 : développement de MC Laurin :

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0).x}{1!} + \frac{f''(0).x^2}{2!} + \dots + \frac{f^n(0)x^n}{n!} + \dots$$

Exemples :

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots$$

$$\text{Log}(1+x) = x - x^2 + \dots$$

## 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  $3 \cdot 10^{19}$ . Chacune de ces molécules subit environ  $10^{10}$  collisions par secondes : Energie, température, pression, ...

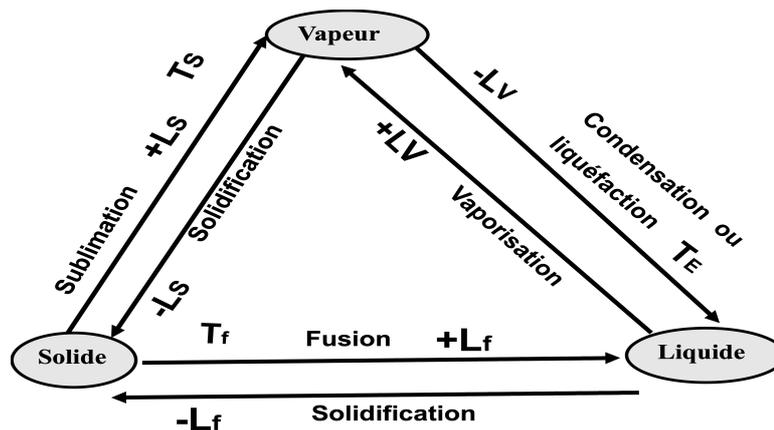
### 0)- Introduction

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 .



19

### 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.

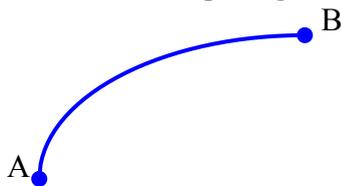
### I-6 Etat d'un système :

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 :  $T = \text{Cte}$
- Transformation **isochore** : C'est une transformation durant laquelle le volume reste constant :  $V = \text{Cte}$
- Transformation **isobare** : C'est une transformation durant laquelle la pression reste constante :  $P = \text{Cte}$
- 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 :

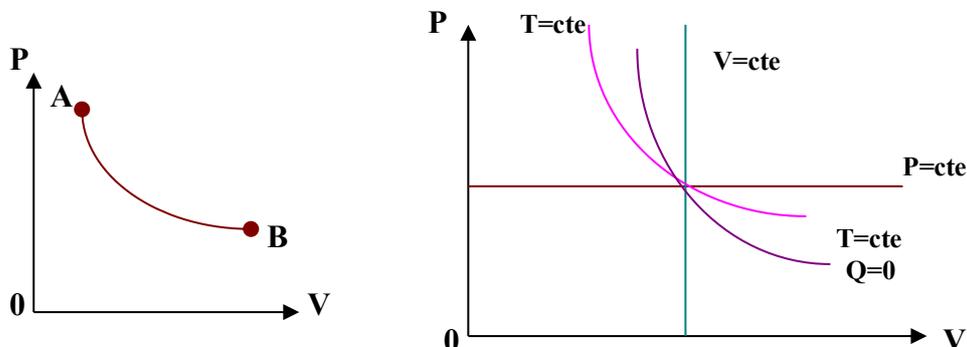
Conformément à la règle habituelle, on compte positivement tout ce qui est reçu par le système du milieu extérieur ( travail, chaleur, matière, ... )





### 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**  $\rho = \frac{m}{V}$

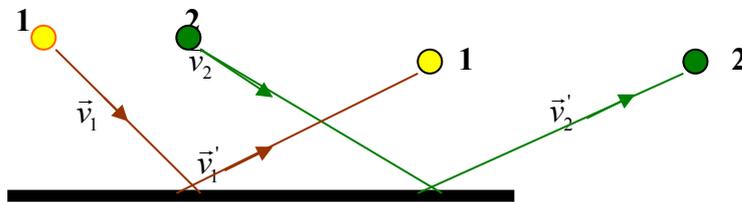
## II- 4 Exemples de grandeurs intensives :

### 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.)  $\text{N/m}^2 = \text{Pa} = \text{Pascal}$   
**1 atmosphère** = 1 atm =  $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$   
**1 bar** =  $10^5 \text{ Pa}$   
**1 kPa** =  $10^3 \text{ Pa}$

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = \frac{1.013 \cdot 10^5}{760} \text{ Pa} = 133.3 \text{ Pa}$$

**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 :  $P = -\rho g z + \text{cte}$

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

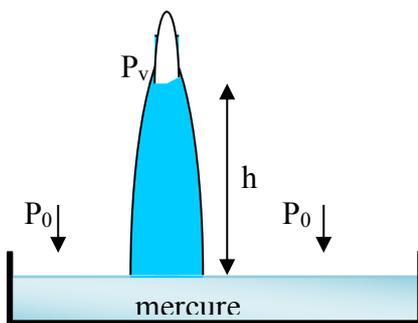
**\* Loi fondamentale de l'hydrostatique : La différence de pression entre deux points situés dans le même fluide incompressible est proportionnelle à la dénivellation :**

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

**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 )



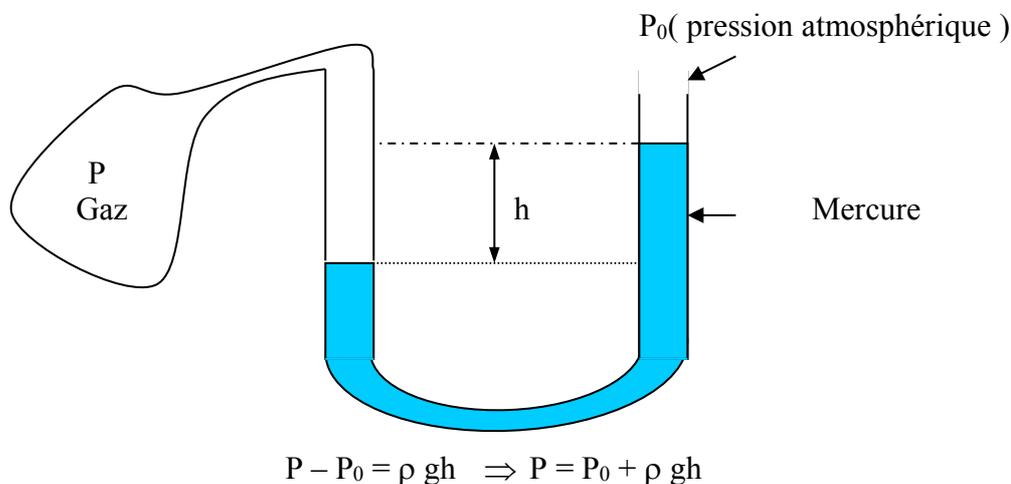
L'expérience montre que :

- 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 )



- **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 :**

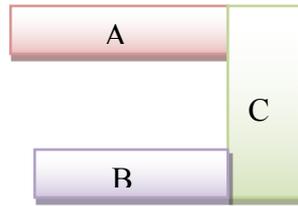
Considérons deux systèmes isolés A et B caractérisés par des états initiaux  $A_1$  et  $B_1$ . Mettons les en contact thermodynamique. Les deux systèmes évoluent vers des états finaux  $A_2$  et  $B_2$ . On dit alors que les deux systèmes thermodynamiques A et B sont en équilibre thermique.



## 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, ...)

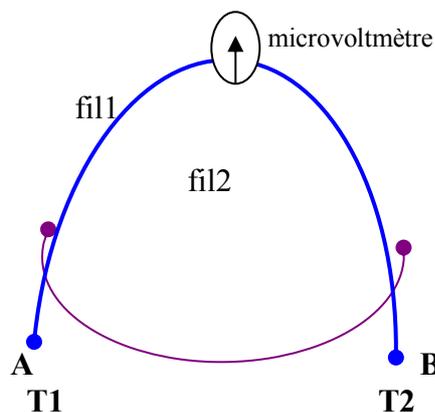
Le corps thermométrique est liquide, alors que la grandeur thermométrique est le volume du liquide. La gamme de température mesurable varie entre  $-38^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ .

- **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.



\* **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 :

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

- **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 :**

$$\tau_A = \frac{m_A}{(m_A + m_B)} \quad \text{et} \quad \tau_B = \frac{m_B}{(m_A + m_B)} \quad \text{avec} \quad \tau_A + \tau_B = 1$$

- **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 :

$$\boxed{PV = n RT}$$

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,  $M$  : lamasse 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, ... 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:**

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

**d) Equation de Dieterici :**

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

**e) Equation de Beattie – Brigman**

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

avec  $A = A_0\left(1 - \frac{a''}{v}\right)$ ,  $B = B_0\left(1 - \frac{b''}{v}\right)$  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 parfait 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 :  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

## CH 3 : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE POUR LES SYSTEMES FERMES

### III-1) Enoncé du premier principe :

Le premier principe de la thermodynamique, pour un système fermé est l'ensemble des affirmations suivantes :

- a) L'énergie  $E$  d'un système est une fonction d'état.
- b) La chaleur  $Q$  et le travail  $W$ , sont les seuls mécanismes de transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur.
- c) Pour une transformation infinitésimale, on a :

$$\boxed{dE = \delta W + \delta Q}$$

Avec  $dE = dE_{\text{cinétique}} + dE_{\text{potentielle}} + \dots + dU$  ( $U$  = énergie interne)

C'est à dire que l'énergie totale  $E$  du système est la somme de toutes les formes d'énergie que le système possède.

- d) les propriétés suivantes sont vérifiées :

- $\delta Q$  reçu par le système = -  $\delta Q$  reçu par le milieu extérieur.
- Pour une transformation finie AB :

$$\boxed{\Delta E = W_{AB} + Q_{AB}}$$

- Au cours d'un cycle ( transformation dont l'état initial est identique à l'état finale ), les variations de toutes les grandeurs d'états sont nulles et on a :

$$\boxed{\Delta E = 0 = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}}$$

L'énergie interne  $U$  est une énergie liée à la structure interne du système ( interactions intermoléculaires, énergie cinétique des molécules constituant le gaz ), indépendamment de son état dynamique d'ensemble, qui est lié au choix de l'observateur et de sa position dans un champ de forces.

Pour ne pas alourdir les formules, nous supposons que dans la suite, le système de référence a été choisi de manière à ce que toutes les variations des autres énergies, autre que l'énergie interne, sont nulles( cinétique, potentielle, magnétique, ...)

C'est à dire :

$$\boxed{\Delta E = \Delta U = W_{AB} + Q_{AB}}$$

Ou sous la forme différentielle:

$$\boxed{dE = dU = \delta W + \delta Q}$$

L'énergie interne  $U$ , est une fonction d'état.

L'unité de l'énergie interne  $U$ , est le **Joule**

Il existe d'autre unité telle que la **calorie** : **1 cal = 4.18 J**

### III-2 Chaleur et travail :

#### III-2-1 Expression de la chaleur :

- a) Pour une transformation infinitésimale réversible on a :

$$\bullet \quad \delta Q = m c_v dT + l dV \quad l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\bullet \quad \delta Q = m c_p dT + h dP \quad h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\bullet \quad \delta Q = \lambda dV + \mu dP$$

Avec  $l$ ,  $h$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  sont des coefficients calorimétriques. Et  $c_v$  et  $c_p$  sont respectivement les chaleurs massiques à volume constant et à pression constante.

b) Cas particuliers

- Transformation isochore :

$$\delta Q = m c_v dT \quad \text{on peut écrire : } c_v = \frac{1}{m} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

- Transformation isobare

$$\delta Q = m c_p dT \quad c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

- Transformation adiabatique:

$$\delta Q = 0$$

- Systèmes incompressibles( solide ou liquide ) :

on néglige la variation du volume (  $dV \simeq 0$  et  $h \simeq 0$  ) et on a  $c_v = c_p = c$  :

$$\delta Q = m c dT \quad \text{ou bien } Q = m c \Delta T \quad ( c : \text{chaleur spécifique ou chaleur massique } )$$

### III-2-1 Expression du travail :

$$\delta W = \sum_k \vec{F}_k \cdot d\vec{X}_k$$

Les forces intervenant dans le calcul du travail peuvent être distribuées en deux grandes classes : les forces de contact ou de surface et les forces à distance.

Le travail élémentaire reçu par un système fermé uniforme peut toujours se mettre sous la forme :

$$\delta W = \sum_i y_i \cdot dX_i$$

$y_i$  = variable intensive, force généralisée ( pression, tension, ... )

$X_i$  = variable extensive, déplacement généralisé ( volume, aimantation, ... )

### III-2-2 Exemples :

- **Travail de pression :**

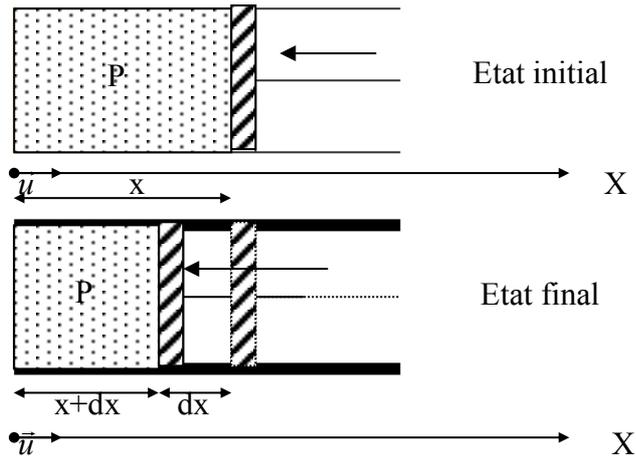
Soit un gaz contenu dans un cylindre muni d'un piston, mobile sans frottement sur la paroi du cylindre suivant la direction X. Soit  $x$  la position du piston à l'état initial et  $x + dx$  sa position à l'état final et on suppose que la pression  $P$  du gaz reste constante durant ce déplacement infinitésimal  $dx$  ( Voir figure ).

- La force exercée par le gaz sur le piston est :  $P.S.\vec{u}$
- La force exercée par le piston sur le gaz est :  $-P.S.\vec{u}$
- Le déplacement de son point d'application :  $dx.\vec{u}$

On peut en déduire le travail élémentaire reçu par le gaz de la part du piston :

$$\delta W = - P.S.dx = -PdV$$

$$\boxed{\delta W = - PdV}$$



- **Travail électrique**

$$\delta W = U dQ$$

$U$  représente la tension et  $Q$  représente la quantité d'électricité

$$\delta W = U dQ = U \frac{dQ}{dt} dt = U I dt = R I^2 dt \quad (U = R.I)$$

- **Travail électrique dans le cas d'un condensateur**

$$\delta W = U dQ$$

$$W_{AB} = \int_A^B U dQ = C \int_A^B U dU = C \frac{U^2}{2}$$

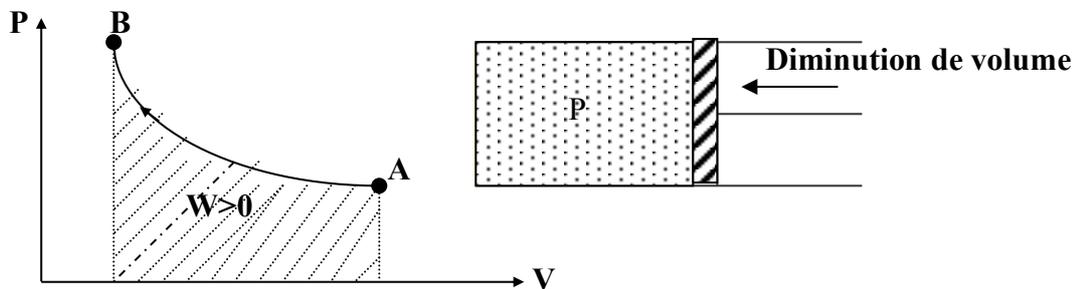
Dans la suite, nous considérons que le travail reçu par le système dû à des forces de pression uniquement.

### III-2-3 Représentation graphique du travail :

$$\delta W = - PdV$$

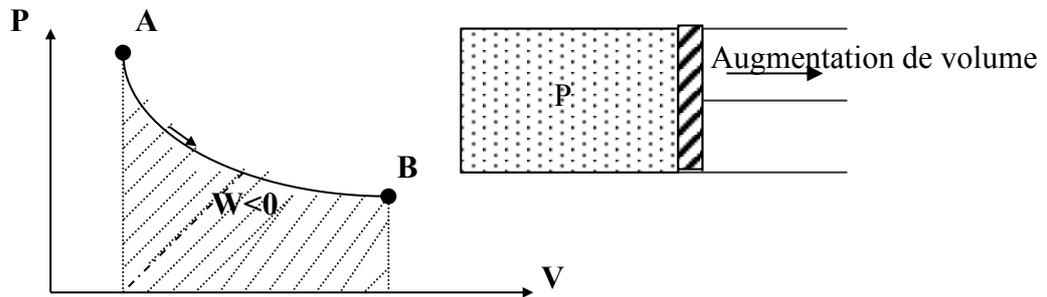
$$W_{AB} = \int_A^B -PdV$$

- a) **Cas de la compression** : C'est à dire une diminution du volume avec une augmentation de la pression ; A étant l'état initial et B l'état final.



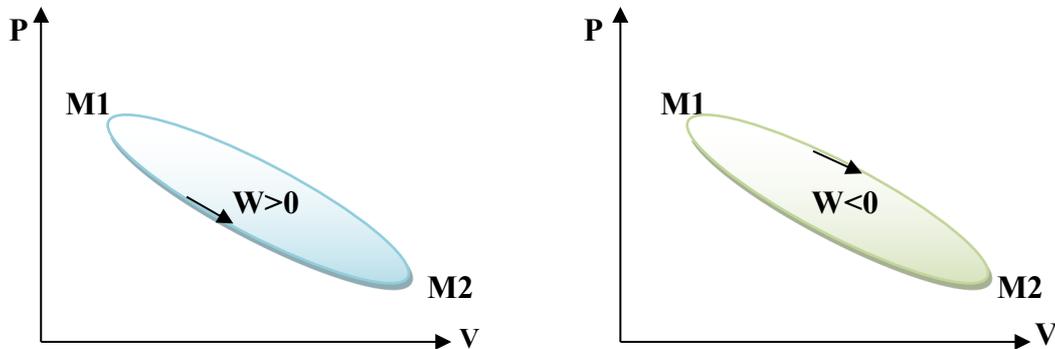
Le travail  $W_{AB} > 0$ , est représenté par l'aire hachurée.

- b) **Cas de la détente** : c'est à dire une augmentation du volume avec une diminution de la pression ; A étant l'état initial et B l'état final.



Le travail  $W_{AB} < 0$ , est représenté par l'aire hachurée

- c) **Cas du cycle** : ( pour une transformation cyclique, l'état initial et l'état final sont confondus : A = B )



On peut subdiviser la transformation cyclique en deux transformations  $M_1M_2$  et  $M_2M_1$  et on a

$$W_{\text{cycle}} = W_{M_1M_2} + W_{M_2M_1}$$

On constate que le travail du cycle, qui est la somme algébrique des travaux échangés au cours du cycle, est représenté par l'aire intérieure à la courbe fermée représentant le cycle, prise avec le signe + si le cycle est décrit dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, avec le signe - dans le cas contraire.

## CH4 : APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX GAZ PARFAITS

### IV- 1 Première loi de Joule :

#### L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

En effet d'après le premier principe on a :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta W = - PdV$$

$$\delta Q = m c_v dT + l dV$$

$$dU = m c_v dT + (l - P) dV$$

$$\text{On a : } l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Gaz parfait :  $PV = m rT$

$$P = \frac{mrT}{V} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{mr}{V} = \frac{P}{T} \Rightarrow l = T \cdot \frac{P}{T} = P$$

$$dU = m c_v dT + (P - P) dV$$

$$\text{D'où } dU = m c_v dT$$

$$\Rightarrow \Delta U = \int m c_v dT$$

Si la chaleur spécifique,  $c_v$ , est indépendante de la température ( $c_v = \text{cte}$ )

$$\Delta U = m c_v \Delta T = m c_v (T_f - T_i)$$

**C'est à dire  $U = f(T)$  : Première loi de Joule**

### IV- 2 Deuxième loi de Joule :

#### L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

En effet d'après le premier principe :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q = m c_p dT + h dP$$

$$\delta W = - PdV$$

$$dU = m c_p dT + h dP - P dV$$

Le coefficient calorimétrique  $h$  est défini par :  $h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\text{Gaz parfait } PV = mrT \text{ alors } V = \frac{mrT}{P} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{mr}{P} = \frac{V}{T} \Rightarrow h = -V$$

$$dU = m c_p dT - V dP - PdV$$

$$dU = m c_p dT - d(PV)$$

$$dU + d(PV) = m c_p dT$$

$$d(U + PV) = m c_p dT$$

La fonction,  $U + PV$ , est appelée enthalpie :  $H$

$$H = U + PV$$

$$\text{Donc } dH = m c_p dT$$

$$\Delta H = \int mc_p dT$$

Si la chaleur spécifique,  $c_p$ , est indépendante de la température on aura:

$$\Delta H = m c_p \Delta T$$

$$\Delta H = m c_p (T_f - T_i)$$

Ce qui montre que  $H = f(T)$  : **Deuxième loi de Joule.**

#### IV- 3 Formule de Robert Mayer ( Gaz parfait )

On a  $H = U + PV$

$$dH = dU + d(PV)$$

Gaz parfait :

$$d(PV) = d(mrT) = mr dT$$

et  $dU = m c_v dT$  ( 1<sup>ère</sup> loi de Joule )

C'est à dire :

$$dH = m(c_v + r) dT$$

$$= m c_p dT \text{ ( 2<sup>ème</sup> loi de Joule )}$$

D'où :

$$c_p = c_v + r \text{ ou bien } \boxed{c_p - c_v = r}$$

Or  $r = \frac{R}{M}$ , c'est à dire :

$$\boxed{M c_p - M c_v = R} \quad \text{Formule de Robert Mayer}$$

#### IV- 4 Etude de quelques transformations particulières :

##### IV- 4 -1 Transformation isotherme :

###### a) Equation d'une isotherme :

Il s'agit toujours d'un gaz parfait :  $PV = mrT$

Si  $T = C^{te}$  et sachant que  $mr = C^{te}$  alors on obtient  $PV = C^{te}$

Pour une transformation isotherme finie AB on a :

$$\boxed{P_A V_A = P_B V_B = PV = C^{te}}$$

###### b) Calcul du travail lors d'une transformation isotherme AB :

$$\delta W = -PdV$$

$$W_{AB} = \int_A^B -PdV \quad \text{Le volume } V \text{ varie et la pression varie}$$

$$\text{On a } PV = C^{te} = C = P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow P = \frac{C}{V}$$

$$W_{AB} = \int_A^B -C \frac{dV}{V} = -C \cdot \text{Log} \left( \frac{V_B}{V_A} \right) = -C \text{Log} \left( \frac{P_A}{P_B} \right) = P_A V_A \cdot \text{Log} \left( \frac{V_A}{V_B} \right) = P_B V_B \text{Log} \left( \frac{P_B}{P_A} \right)$$

- Lors d'une compression,  $V_B < V_A$  et  $P_B > P_A \Rightarrow W_{AB} > 0$

- Lors d'une détente,  $V_B > V_A$  et  $P_B < P_A \Rightarrow W_{AB} < 0$

###### c) Calcul de l'énergie interne U:

$$dU = m c_v dT, \text{ or } T = C^{te} \Rightarrow dU = 0$$

$$\Rightarrow U_B = U_A$$

###### d) Calcul de l'enthalpie H :

On a  $dH = mc_p dT$  or  $T = Cte \Rightarrow dH = 0$   
 $\Rightarrow H_B = H_A$

### e) Calcul de la chaleur

#### - Calcul direct

$$\delta Q = mc_v dT + PdV \quad (l = P : \text{gaz parfait})$$

$$T = Cte \Rightarrow \delta Q = PdV \Rightarrow \delta Q = -\delta W \Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} = P_A V_A \text{Log} \frac{V_B}{V_A} = P_B V_B \text{Log} \frac{P_A}{P_B}$$

#### - A partir du premier principe :

$$dU = \delta Q + \delta W \text{ or } dU = 0 \quad (T = Cte) \Rightarrow \delta Q = -\delta W \quad \Rightarrow$$

$$Q_{AB} = -W_{AB} = P_A V_A \text{Log} \frac{V_B}{V_A} = P_B V_B \text{Log} \frac{P_A}{P_B}$$

## IV- 4 -2 Transformation adiabatique :

### a) Equation d'une adiabatique :

Lors d'une transformation adiabatique on a :  $\delta Q = 0$

$$\delta Q = mc_v dT + PdV = 0 \quad (l = P \text{ gaz parfait}) \quad (1)$$

$$\delta Q = mc_p dT - VdP = 0 \quad (h = -V \text{ gaz parfait}) \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow dT = \frac{-PdV}{mc_v} \quad (3)$$

$$(2) + (3) \Rightarrow mc_p \left( \frac{-PdV}{mc_v} \right) - VdP = 0$$

$$\Rightarrow \frac{c_p}{c_v} PdV + VdP = 0$$

Le rapport des chaleurs spécifiques est noté :  $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = Cte \approx 1.4$

$$\Rightarrow \gamma PdV + VdP = 0$$

$$\Rightarrow \gamma PdV = -VdP$$

$$\Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \int \gamma \frac{dV}{V} = \int -\frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \gamma \text{Log} \frac{V}{V_0} = -\text{Log} \frac{P}{P_0} \Rightarrow \gamma \text{Log} \frac{V}{V_0} + \text{Log} \frac{P}{P_0} = 0$$

$$\Rightarrow \text{Log} \left( \frac{V}{V_0} \right)^\gamma + \text{Log} \frac{P}{P_0} = 0 \Rightarrow \text{Log} \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} = 0 \Rightarrow \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} = 1$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma = Cte = P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

$$\Rightarrow \text{Donc l'équation d'une adiabatique est : } \boxed{PV^\gamma = Cte} \quad (4)$$

- Autre forme de l'équation d'une adiabatique :

On a l'équation du gaz parfait :  $PV = mrT \Rightarrow P = \frac{mrT}{V}$  (5)

$$(4) + (5) \Rightarrow \frac{mrT}{V} V^\gamma = Cte \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \frac{Cte}{mr} = Cte \quad (r = Cte \text{ et } m = Cte)$$

$\Rightarrow$  L'équation d'une adiabatique en fonction de T et de V est :  $TV^{\gamma-1} = Cte$

De même on  $V = \frac{mrT}{P}$  (6)

$$(6) + (4) \Rightarrow P \left( \frac{mrT}{P} \right)^\gamma = Cte \Rightarrow T^\gamma P^{1-\gamma} = \frac{cte}{(mr)^\gamma} = Cte$$

$\Rightarrow$  L'équation d'une adiabatique en fonction de T et P est :  $P^{1-\gamma} T^\gamma = Cte$

**Remarque :** on peut exprimer les chaleurs spécifiques en fonction de  $\gamma$  et de  $r$  :

$$c_V = \frac{r}{\gamma-1} \quad \text{et} \quad c_P = \frac{\gamma r}{\gamma-1}$$

**b) Calcul du travail lors d'une transformation adiabatique :**

• **Calcul direct**

$$\delta W = -PdV \Rightarrow W_{AB} = \int -PdV \quad (\text{La pression et le volume varient})$$

$$\text{On a : } PV^\gamma = C = P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow P = \frac{C}{V^\gamma} \Rightarrow W_{AB} = \int -C \frac{dV}{V^\gamma} = -C \int \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W_{AB} = \frac{C V_B^{1-\gamma} - C V_A^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{P_B V_B^\gamma V_B^{1-\gamma} - P_A V_A^\gamma V_A^{1-\gamma}}{\gamma-1}$$

$$W_{AB} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma-1}$$

$$\text{On a : } P_B V_B = mrT_B \text{ et } P_A V_A = mrT_A \Rightarrow W_{AB} = \frac{mr(T_B - T_A)}{\gamma-1}$$

$$\text{On a : } c_V = \frac{r}{\gamma-1} \Rightarrow W_{AB} = mc_V(T_B - T_A)$$

• **En utilisant le premier principe :**

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} \quad (\text{or } Q_{AB} = 0) \Rightarrow \Delta U_{AB} = W_{AB} \text{ et } \Delta U_{AB} = mc_V(T_B - T_A) \quad (\text{G.P.})$$

$$\Rightarrow W_{AB} = mc_V(T_B - T_A)$$

**IV- 4 -3 Transformation isochore :**

a) Equation de la transformation :

$$V = Cte$$

b) Calcul du travail :

$$\delta W = -pdV \quad (\text{or } V = Cte) \Rightarrow \delta W = 0 \text{ ou } W = 0$$

On en déduit pour tout système rigide, que le travail est nul

c) Calcul de la chaleur :

$$\delta Q = mc_v dT + PdV \quad (dV = 0) \Rightarrow \delta Q = mc_v dT$$

$$\text{Ou bien en utilisant le premier principe : } dU = \delta W + \delta Q \quad (dW = 0) \Rightarrow dU = \delta Q$$

$$\Rightarrow \delta Q = dU = mc_v dT \quad \text{ou bien } Q = mc_v \Delta T$$

#### IV- 4 -4 Transformation isobare :

a) Equation de la transformation :

$$P = \text{Cte}$$

b) Calcul du travail :

$$\delta W = -pdV \Rightarrow W_{AB} = \int -PdV \quad (\text{or } P = \text{Cte}) \Rightarrow W_{AB} = -P \int_{V_A}^{V_B} dV = P(V_A - V_B)$$

$$W_{AB} = P_A(V_A - V_B) = P_B(V_A - V_B)$$

- Pour une compression on a  $V_B < V_A \Rightarrow W_{AB} > 0$
- Pour une détente on a  $V_B > V_A \Rightarrow W_{AB} < 0$

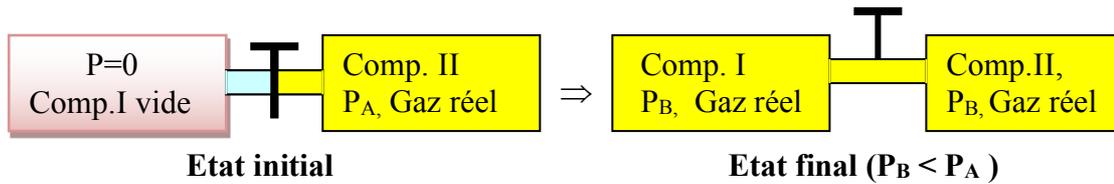
## CH5 : APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX GAZ REELS

### V-1 Détente de Joule :

*C'est une détente adiabatique à énergie interne constante*

#### a) Expérience de Joule :

Le système est formé par le compartiment I et le compartiment II isolé thermiquement.



#### b) Etude théorique :

On a :  $dU = \delta Q + \delta W = 0$

Pour une mole on a :  $dU = Mc_v dT + l dV - PdV = 0$

$dU = Mc_v dT + (l - P) dV = 0$

On pourra donc étudier le signe de la variation de la température lors de la détente de Joule :

$$dT = \frac{(P-l)dV}{Mc_v} \quad \text{avec } l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

- Cas du gaz parfait :

$l = P \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow$  Transformation isotherme ( première loi de Joule )

- Cas du gaz réel :

Voyons le comportement d'un gaz réel, qui suit l'équation de *Van Der Waals*, lors d'une détente de Joule :

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

$$\text{On a } dT = \frac{\left( P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) dV}{Mc_v} \quad (1)$$

$$\text{On a : } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \Rightarrow (1) \text{ donne : } \frac{dT}{dV} = \frac{1}{Mc_v} \left( P - \frac{RT}{V-b} \right) \quad (3)$$

$$(2) + (3) \Rightarrow \frac{dT}{dV} = \frac{1}{Mc_v} \left( -\frac{a}{V^2} \right) \Rightarrow \frac{dT}{dV} < 0$$

$$\left( \frac{dT}{dV} < 0 \text{ et } dV > 0 \text{ (détente)} \right) \Rightarrow dT < 0$$

On conclue donc qu'au cours d'une détente de Joule d'un gaz réel qui suit l'équation de Van Der Waals, on a un refroidissement du gaz

## V-2 Détente de Joule- Thomson :

*C'est une détente adiabatique à enthalpie constante*

On a :

$$dH = dU + d(PV) = \delta Q + \delta W + PdV + VdP = 0$$

$$dH = Mc_p dT + h dP - PdV + PdV + VdP = 0 \text{ ( pour une mole )}$$

$$dH = Mc_p dT + (h + V) dP = 0$$

On a :

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{(h+V)}{Mc_p} \text{ avec } h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

On pose:  $\mu = \left( \frac{dT}{dP} \right)_H = \text{coefficient de Joule - Thomson}$

$$\mu = \left( \frac{dT}{dP} \right)_H = \frac{1}{Mc_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] \quad (1)$$

- **Cas du gaz parfait :**

On a  $h = -V \Rightarrow dT = 0$  : Détente isotherme ( 2ème loi de Joule )

- **Cas du gaz réel :**

Voyons le comportement d'un gaz réel, qui suit l'équation de *Van Der Waals*, lors d'une détente de Joule – Thomson :

Cherchons tout d'abord à exprimer le volume V, en utilisant les approximations possibles :

$$\text{On a : } \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \Rightarrow (V - b) = \frac{RT}{\left( P + \frac{a}{V^2} \right)} \Rightarrow V = \frac{RT}{\left( P + \frac{a}{V^2} \right)} + b \Rightarrow$$

$$V = \frac{RT}{P} \left( \frac{1}{\left( 1 + \frac{a}{PV^2} \right)} \right) + b$$

$$\text{or on a : } \frac{a}{V^2} \ll P \Rightarrow \frac{a}{PV^2} \ll 1$$

$$\frac{1}{\left( 1 + \frac{a}{PV^2} \right)} = 1 - \frac{a}{PV^2} + \dots \text{ (développement limité )}$$

$$V \approx \frac{RT}{P} \left( 1 - \frac{a}{PV^2} \right) + b$$

$$V \approx \frac{RT}{P} - \frac{aRT}{P^2V^2} + b$$

Dans le terme correctif  $\frac{aRT}{P^2V^2}$  on peut remplacer le produit PV par RT et on

$$\text{aura : } \frac{aRT}{P^2V^2} = \frac{a}{RT}$$

C'est dire que :

$$V \approx \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b$$

Maintenant on peut calculer la dérivée du volume par rapport à T :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \quad (2)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow \mu = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{1}{Mc_p} \left[ \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} - V \right] = \frac{1}{Mc_p} \left[ \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} - \left( \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b \right) \right]$$

$$\Rightarrow \mu = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{1}{Mc_p} \left[ \frac{2a}{RT} - b \right]$$

On pose :  $T_i = \frac{2a}{Rb}$  : température pour laquelle  $\mu = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = 0$

$T_i$  est appelée température d'inversion de Joule - Thomson

Plusieurs cas sont à envisager :

- **Pour  $T < T_i$  :**  $\mu = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H > 0$  et  $dP < 0$  ( détente )  $\Rightarrow dT < 0$

Pour des températures inférieures à la température d'inversion de Joule – Thomson,  $T_i$ , la détente est accompagnée d'un refroidissement du gaz

- **Pour  $T = T_i$ ,**  $dT = 0$  Le gaz réel se comporte comme un gaz parfait.

- **Pour  $T > T_i$ ,**  $\mu = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H < 0$  et  $dP < 0$  ( détente )  $\Rightarrow dT > 0$  :

Si la température est supérieure à la température d'inversion Joule – Thomson,  $T_i$ , la détente est accompagnée d'un échauffement du gaz.

**Exemple :** Pour l'azote  $T_i = 855$  K, une détente à température ambiante est accompagnée d'un refroidissement.

Pour l'hydrogène  $T_i = -73^\circ\text{C}$ , une détente à température ambiante est accompagnée d'un échauffement.

## CH6 : SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

### VI -1-Introduction

Le premier principe permet de faire le bilan des échanges d'énergie d'un système subissant des transformations quelconques. Mais il ne fait aucune différence entre les diverses formes sous lesquelles l'énergie se trouve fournie au milieu extérieur.

Le second principe permet de calculer la quantité de travail susceptible d'être recueillie dans une transformation déterminée et d'en déduire le rendement par rapport à une transformation idéale choisie comme référence.

Alors que le premier principe considère toutes les transformations comme également possibles, le second principe permet aussi de préciser le sens dans lequel tendent réellement à évoluer les systèmes et par la suite les conditions dans lesquelles aucune transformation ne tendra plus à se produire, c'est à dire les conditions d'équilibre stable du système.

Le second principe introduit une distinction fondamentale entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles.

Les transformations réelles s'effectuent dans un sens bien déterminé et sont toujours irréversibles. Alors que les transformations réversibles ne constituent qu'un cas limite idéal où toutes les résistances passives auraient disparues. Mais c'est un cas que l'on aura cependant intérêt à étudier dans de nombreuses circonstances comme une première approximation du phénomène réel.

Le second principe nous permet aussi de prévoir le sens de la transformation irréversible.

Le second principe nous permet d'établir un critère physique pour distinguer le futur du passé. Cette distinction nécessite la connaissance du système et du milieu extérieur en liaison avec le système.

### VI -2-Enoncés du second principe :

#### VI-2-1 Enoncé de Clausius :

*« Le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'a jamais lieu 'spontanément' ou n'a jamais lieu 'sans compensation'. »*

'Spontanément' ou 'sans compensation' veut dire qu'une telle transformation n'est possible que si elle est liée à une modification qui a lieu en même temps dans le milieu extérieur.

#### VI-2-2 Enoncé de Lord Kelvin :

*« A l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail. »*

#### Source de chaleur :

On désigne par source de chaleur tout corps ou tout système de corps se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique et possédant une réserve d'énergie interne qu'elle peut transmettre à un autre corps ou un système de corps, mais sans fournir du travail.

#### VI-2-3 Expression générale du second principe :

On peut donner au second principe une expression très synthétique qui englobe tous les énoncés classiques.

Dans ce sens on introduit une nouvelle fonction d'état appelée '**ENTROPIE**' (évolution), **S**, qui possède les propriétés suivantes :

- Dans une transformation élémentaire quelconque, la variation d'entropie,  $dS$ , s'exprime comme une somme de deux termes :

$$dS = d_eS + d_iS$$

Où  $d_eS$  représente la variation d'entropie résultant d'apport extérieur,  $d_iS$  représente l'entropie produite à l'intérieur du système du fait des phénomènes irréversibles qui s'y déroulent.

- Le second principe s'exprime par la relation  $d_iS \geq 0$  ou le signe égal ne s'applique que dans le cas d'une évolution réversible.
- Le terme  $d_eS$  peut, suivant l'évolution considérée, être positif, négatif ou nul. Pour un système fermé, c'est à dire n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, on a :

$$d_eS = \frac{\delta Q}{T}$$

Où **T** représente la température du système supposé uniforme,  $\delta Q$  représente la chaleur échangée avec le milieu extérieur.

- La fonction **S** (entropie) est une fonction d'état, sa différentielle est une différentielle totale exacte.
- La fonction **S** (entropie) est une fonction additive, variable extensive.

**Enoncé :**

*« L'entropie d'un système isolé ne peut faire que croître ou rester stationnaire » :*  
 $dS \geq 0$

*« L'entropie de l'univers ne peut que croître ou rester stationnaire »*

### VI -3-La fonction entropie, **S** :

La fonction entropie, **S**, est une fonction d'état pour un système matériel donné, comme pour l'énergie interne, **U**, et l'enthalpie, **H**.  
**C**'est une variable d'état extensive et additive.

- **Cas général :**

$$dS = d_eS + d_iS, \quad \text{avec } d_eS = \frac{\delta Q}{T}$$

On peut écrire :  $\delta Q = TdS - T d_iS$

Sachant que  $d_iS \geq 0$ , Ce qui entraîne que  $\delta Q \leq TdS$

On peut poser :  $T d_iS = \delta f$

Ce qui nous emmène à l'égalité de Jouguet :

$$\delta Q = TdS - \delta f \quad \text{avec } \delta f = T d_iS \geq 0$$

Le terme  $\delta f$ , qui a reçu le nom de **travail non compensé**, représente en faite le travail dissipé du fait des irréversibilités de la transformation. Il s'annule si la transformation est réversible.

- **Cas réversible :**

On a  $dS = d_eS = \frac{\delta Q}{T}$  car  $d_iS = 0$  : pour une transformation réversible élémentaire.

Entre deux états 1 et 2, la variation d'entropie se calcule par :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

L'élément de chaleur  $\delta Q$  peut s'exprimer en fonction des variables T et V ou bien en fonction des variables T et P.

$$* \delta Q = mc_V dT + l dV$$

$$* \delta Q = mc_P dT + h dP$$

Donc l'entropie S, peut s'exprimer en fonction de ces deux couples de variables.

• **L'entropie S peut s'exprimer en fonction de T et V :**

$$\text{On a : } dS = mc_V \frac{dT}{T} + \frac{l}{T} dV \quad \text{or pour un gaz parfait } l = P$$

$$\Rightarrow dS = mc_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$\Rightarrow PV = mrT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{mr}{V}$$

$$dS = mc_V \frac{dT}{T} + mr \frac{dV}{V}$$

En intégrant on obtient :

$$S(T, V) = mc_V \text{Log}\left(\frac{T}{T_0}\right) + mr \text{Log}\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$S(T, V) = mc_V \cdot \text{Log}(T) + mr \cdot \text{Log}(V) + Cte$$

• **L'entropie S peut s'exprimer en fonction de T et P :**

$$\text{On a : } dS = mc_P \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP \quad \text{or pour un gaz parfait } h = -V$$

$$\Rightarrow dS = mc_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$\Rightarrow PV = mrT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{mr}{P}$$

$$\Rightarrow dS = mc_P \frac{dT}{T} - mr \frac{dP}{P}$$

En intégrant on obtient :

$$S(T, P) = mc_P \text{Log}\left(\frac{T}{T_0}\right) - mr \text{Log}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$S(T, P) = mc_P \cdot \text{Log}(T) - mr \cdot \text{Log}(P) + Cte$$

• **Pour un milieu incompressible : V = Cte**

$$\delta Q = mc dT$$

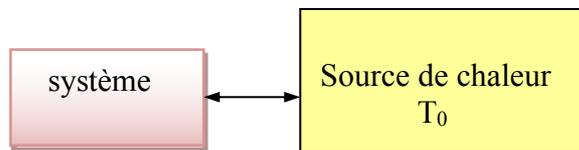
$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = mc \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int mc \frac{dT}{T} = mc \text{Log}(T) + Cte$$

• **Unités de l'entropie :**

*Joule/degré, J/K, kJ/K, kcal/K, cal/K*

#### VI -4-Transformation monotherme :



Dans le cas général l'égalité de Jouguet s'écrit :  $\delta Q = T_0 dS - \delta f$

Si on considère une transformation cyclique monotherme, la variation d'entropie le long du cycle monotherme est nulle :  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$

Par intégration l'égalité de Jouguet s'écrit :

$$Q_{\text{cycle}} = T_0 \Delta S_{\text{cycle}} - \int \delta f, \text{ en tenant compte de la transformation cyclique on a :}$$

$$Q_{\text{cycle}} = - \int \delta f \leq 0 \text{ ( car } \delta f \geq 0 \text{ )}$$

$$Q_{\text{cycle}} \leq 0$$

Or d'après le premier principe :  $\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$

Soit :  $W_{\text{cycle}} \geq 0$

Ce qui est conforme à l'énoncé du second principe de Lord Kelvin :

**« A l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail. »**

Dans le cas d'une transformation réversible monotherme cyclique  $W_{\text{cycle}} = 0$  et  $Q_{\text{cycle}} = 0$ .

On peut donc conclure qu'on ne peut recueillir du travail qu'à partir d'une chute de température, c'est à dire qu'il faut disposer de deux sources de chaleurs de températures différentes.

#### VI -5-Cycle de Carnot, cycle ditherme :

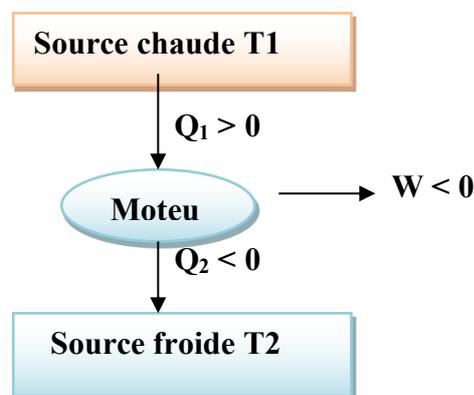
Le cycle de Carnot est un cycle idéal où toutes les transformations sont réversibles. C'est un cycle ditherme ; c'est à dire que le système qui le décrit se trouve au cours du cycle, successivement en contact thermique avec deux sources de chaleur.

Ainsi le système, au cours du cycle de Carnot, échange la quantité de chaleur  $Q_1$  avec la source chaude à la température  $T_1$  et la quantité de chaleur  $Q_2$  avec la source froide à la température  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ).

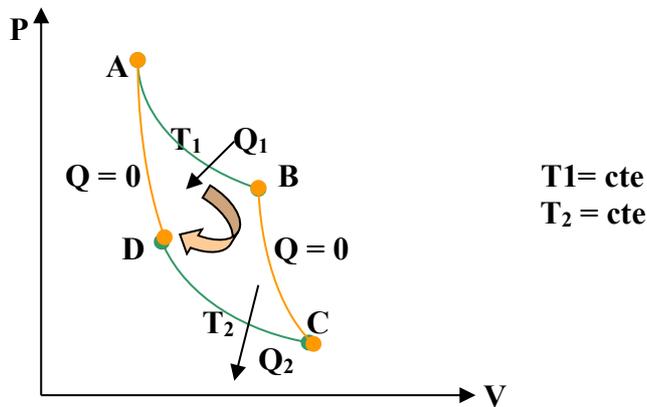
Le cycle de Carnot est formé par deux adiabatiques et deux isothermes réversibles.

##### VI -5-1- Moteur de Carnot :

Soit un moteur réversible qui est représenté par le schéma suivant :



Le moteur réversible qui suit le cycle de Carnot, est représenté dans le diagramme de Clapeyron suivant :



On définit le rendement d'un moteur qui suit un cycle thermodynamique par :

$$\eta = \frac{\text{Effet utile}}{\text{consommation}} \quad \text{C'est à dire :} \quad \eta = \left| \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_1} \right|$$

Dans ce cas du cycle moteur, le travail est négatif,  $W_{\text{cycle}} < 0$ , et la chaleur  $Q_1$  est positive. Ce qui donne pour le rendement,  $\eta$  :

$$\eta = - \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_1}$$

En appliquant le premier principe pour un cycle on a :

$$W_{\text{cycle}} + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow W_{\text{cycle}} = - (Q_1 + Q_2) \Rightarrow \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

En appliquant le second principe pour ce cycle réversible on a :

$$\int dS = 0 \Rightarrow \int_A^B dS + \int_B^C dS + \int_C^D dS + \int_D^A dS = 0$$

Pour les branches du cycle BC et DA,  $dS = 0$  du fait que ce sont des adiabatiques réversibles donc des isentropes ( $S = \text{Cte}$ )  $S_B = S_C$  et  $S_D = S_A$  C'est à dire :

$$\int_B^C dS = \int_D^A dS = 0 \Rightarrow \int_A^B dS + \int_C^D dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_1} + \int_C^D \frac{\delta Q}{T_2} = 0$$

Sachant que les températures  $T_1$  et  $T_2$  sont constantes on a

$$\frac{1}{T_1} \int_A^B \delta Q + \frac{1}{T_2} \int_C^D \delta Q = 0 \quad \text{et on} \quad \int_A^B \delta Q = Q_1 \quad \text{et} \quad \int_C^D \delta Q = Q_2 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = - \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{Ce qui donne} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = - \frac{T_2}{T_1}$$

Le rendement donné par l'expression (1) donne :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ou bien} \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 :$$

C'est la limite théorique du rendement d'un moteur fonctionnant entre deux sources de températures  $T_1$  et  $T_2$ .

Ceci montre bien le théorème de Carnot :

**« Toutes les machines thermiques dithermes réversibles fonctionnant entre deux températures données  $T_1$  et  $T_2$  ont même rendement. »**

**Remarque :**

- Dans le cas d'un cycle quelconque, on pourra écrire les relations de Clausius suivantes :

$$\int_{\text{cycle}} \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad \text{et} \quad \int_{\text{cycle}} \frac{\delta Q_i}{T} \leq 0$$

En effet on a  $dS = d_e S + d_i S$  avec  $d_i S \geq 0$

Pour un cycle réversible  $d_i S = 0$  et on a :  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \int d_e S = \int \frac{\delta Q_r}{T} = 0$

Pour un cycle irréversible :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \int_{\text{cycle}} d_e S + \int_{\text{cycle}} d_i S = \int_{\text{cycle}} \frac{\delta Q_i}{T} + \int_{\text{cycle}} d_i S = 0 \quad \int_{\text{cycle}} d_i S \geq 0$$

$$\int_{\text{cycle}} \frac{\delta Q_i}{T} \leq 0$$

Ce qui implique que :

- Pour une transformation adiabatique finie AB

- adiabatique réversible = isentrope :  $S_B = S_A$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (\text{car } \delta Q_r = 0) \Rightarrow S_B = S_A$$

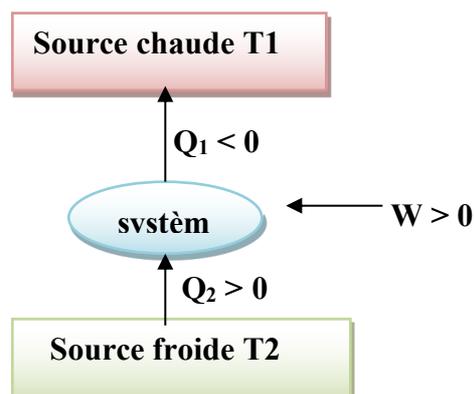
- adiabatique irréversible :  $S_B > S_A$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_i}{T} + \int_A^B d_i S = \int_A^B d_i S > 0 \quad (\text{car } \delta Q_i = 0)$$

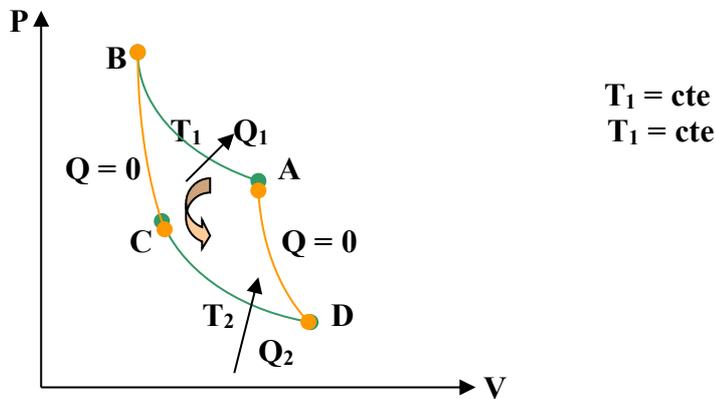
$$\Rightarrow S_B - S_A > 0 \Rightarrow S_B > S_A$$

### VI -5-2- Machine frigorifique de Carnot :

Le but d'une machine frigorifique est d'extraire de la chaleur,  $Q_2$ , à une source de température,  $T_2$ , inférieure à celles des sources gratuites disponibles,  $T_1$ .



Cette machine enlève donc la quantité de chaleur  $Q_2 > 0$  à la source froide  $T_2$  et restitue la quantité de chaleur  $Q_1 < 0$  à la source chaude  $T_1$  Tout en consommant le travail  $W > 0$ , au cours d'un cycle formé par deux adiabatiques et deux isothermes :



Le rendement thermique ou le coefficient de Performance est défini par :

$$COP = \frac{Q_2}{W}$$

Ce coefficient de performance, COP, peut être inférieur ou supérieur à l'unité.

Le premier principe donne :  $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$  (1)

Et le second principe donne :  $\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$  (2)

En utilisant la relation (1) dans l'expression du COP on obtient :

$$COP = \frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}}$$

En utilisant la relation (2) on obtient pour le COP :

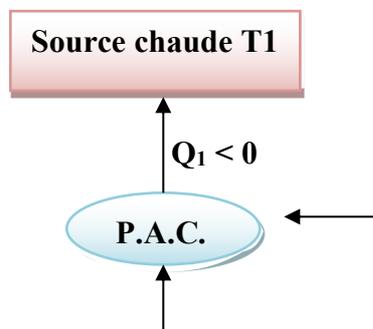
$$COP = -\frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} = -\frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$COP_{\text{idéal}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

La machine frigorifique permet donc, en dépensant du travail de faire passer de la chaleur d'une source froide  $T_2$  à une source chaude  $T_1$ . Dans les machines frigorifiques les plus courantes ce travail est dépensé dans les machines classiques pour entraîner un compresseur à piston.

### VI -5-3- Pompe à chaleur de Carnot :

La pompe à chaleur fonctionne suivant le schéma de la machine frigorifique.

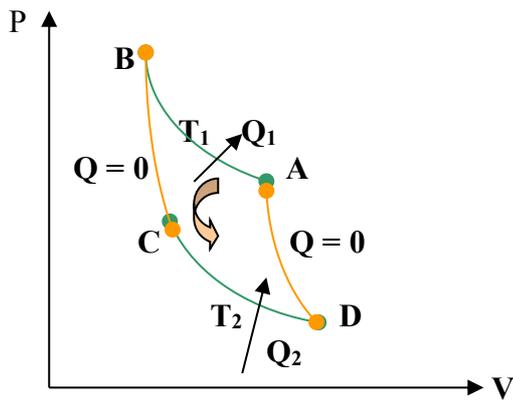


$$W > 0$$

$$Q_2 > 0$$

Source froide T2

Mais elle utilise la quantité de chaleur  $Q_1$  restituée à la source chaude  $T_1$  pour le chauffage. La source froide sera, par exemple, l'eau d'une rivière ou encore, l'atmosphère ambiante (source gratuite).



Le coefficient de performance est défini par :

$$COP_{P.A.C.} = \left| \frac{Q_1}{W} \right|$$

Ce coefficient de performance,  $COP_{P.A.C.}$ , peut être inférieur ou supérieur à l'unité.

Le premier principe donne :  $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow W = -(Q_1 + Q_2)$  (1)

Et le second principe donne :  $\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$  (2)

Sachant que  $Q_1 < 0$  et que  $W > 0$  et que le coefficient de performance est positif on peut écrire :

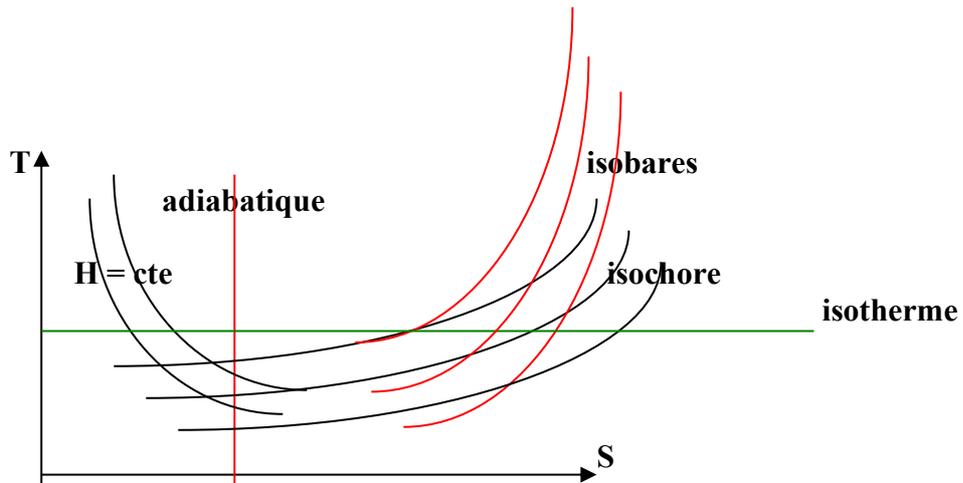
$$COP_{P.A.C.} = \frac{-Q_1}{W} \Rightarrow \text{En utilisant (1) on a : } COP_{P.A.C.} = \frac{-Q_1}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

En utilisant (2) on obtient :  $COP_{P.A.C.} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$

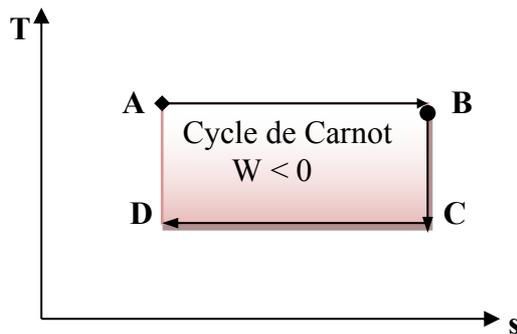
$$\Rightarrow COP_{P.A.C.} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = COP_{\text{max}} = COP_{\text{Carnot}}$$

⇒ Le coefficient de performance dans le cas général est toujours inférieur ou égal à cette dernière valeur.

### VI -5-Diagramme $T = f(S)$ :



Dans certaines conditions il est plus utile d'utiliser le diagramme  $T = f(s)$  pour le tracé des transformations. Dans le cas du cycle de Carnot on voit que c'est plus facile à tracer dans le diagramme  $T = f(s)$  que dans le cas du diagramme de Clapeyron.



## CH9 : FONCTIONS CARACTERISTIQUES

### IX-1-Introduction :

Les paramètres fondamentaux qui définissent l'état d'un fluide pur homogène sont : la pression P, la température T, le volume V et l'entropie S.

La variance  $v = c + 2 - \phi$ , permet de déterminer le nombre de variables indépendantes. Ainsi pour un corps pur homogène  $v$  est égal à 2, c'est à dire un ***couple de variables*** indépendantes permet de ***caractériser*** le système. La fonction associée à ce couple est appelée ***fonction caractéristique***. Comme son nom l'indique, elle permet de caractériser l'état du système. Autrement dit la connaissance de la fonction caractéristique du système permet de déterminer toutes les variables du système thermodynamique. Il existe plusieurs fonctions caractéristiques suivant le couple de variables choisi.

### IX-2- Energie Interne U : Fonction caractéristique du couple de variables (S,V) :

On peut donner à l'expression des deux principes une forme plus simplifiée. Considérons le cas d'un corps pur homogène dépendant de deux variables.

Le premier principe s'écrit :  $dU = \delta Q + \delta W$

Le deuxième principe s'écrit ( cas réversible) :  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Ce qui implique  $\delta Q = T dS$  et  $\delta W = -PdV$

On aura :  **$dU = TdS - PdV$  (1)**

Cette relation suggère de considérer l'énergie interne U d'un corps comme une fonction de deux variables S et V. C'est à dire :  $U = U(S, V)$

L'énergie interne U, est appelée fonction caractéristique des variables S et V.

La différentielle dU, est une différentielle totale exacte :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (2)$$

L'identification des relations (1) et (2) donne :  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$  et  $P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$  (3)

L'enthalpie définie par  $H = U + PV$ , peut s'exprimer en fonction de la fonction caractéristique U uniquement :  $H = U - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$

L'égalité des dérivées secondes mixtes ( propriété d'une différentielle totale exacte ) donne :

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right). \text{ C'est à dire : } \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_S = \left( \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right)_V \quad (4)$$

En tenant compte de l'expression de T et P données par la relation (3) dans la relation (4) on a :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad \text{( Première relation de Maxwell )}$$

### IX-3- Enthalpie H : Fonction caractéristique adaptée au couple de variables (S,P) :

L'enthalpie est définie par :  $H = U + PV$

Sa différentielle s'écrit :

$$dH = dU + d(PV) = dQ + dW + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow H = H(S,P) : \text{Fonction caractéristique}$$

L'enthalpie est une fonction d'état sa différentielle est une différentielle totale exacte. D'où :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad \text{Et on a : } T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \text{et } V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

En utilisant l'égalité des produits mixtes :  $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}\right)$  on a :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (\text{Deuxième relation de Maxwell})$$

### IX-4- Energie libre F : Fonction caractéristique adaptée au couple de variables (T,V) :

On définit l'énergie libre par :  $F = U - TS$

On a :  $dF = dU - d(TS) = \delta Q + \delta W - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT$

$$dF = -SdT - PdV \quad (5) \Rightarrow F = F(T,V).$$

L'énergie libre est une fonction d'état :  $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (6).$

On obtient par identification des relations (5) et (6) :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

L'identification des dérivées mixtes donne :

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\text{Troisième relation de Maxwell})$$

Si on remplace l'expression de l'entropie S obtenue dans l'équation de définition  $F = U - TS$ , on obtient :

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{ou} \quad \frac{U}{T^2} = -\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V \quad (\text{équation d'Helmoltz})$$

$$\text{ou} \quad \frac{\Delta U}{T^2} = -\left(\frac{\partial(\Delta F/T)}{\partial T}\right)_V$$

### IX-5- Enthalpie libre G : Fonction caractéristique adaptée au couple de variables (T,P) :

L'enthalpie libre, G, (ou fonction de Gibbs) est définie par :  $G = H - TS = U + PV - TS = F + PV$

On obtient sa différentielle par :  $dG = dH - d(TS) = dU + d(PV) - d(TS)$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow G = G(T,P)$$

L'enthalpie libre G, est une fonction d'état :

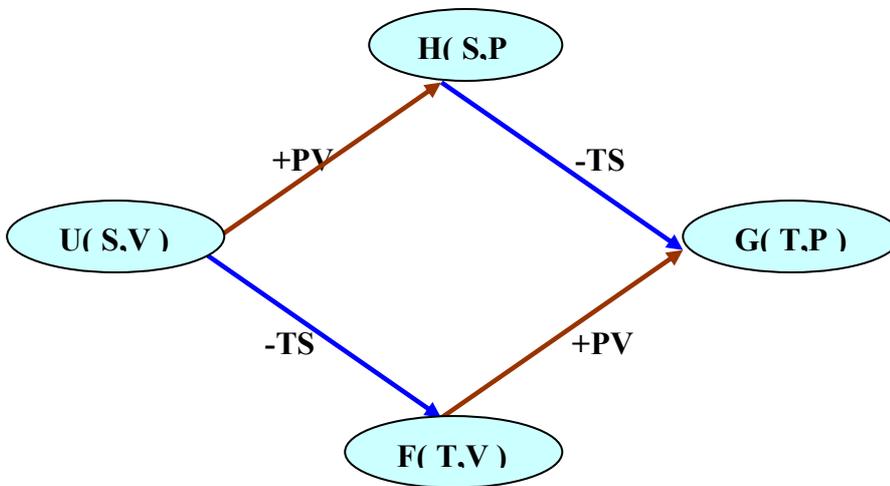
$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \text{ et } V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

L'égalité des dérivées mixtes donne :  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  (quatrième relation de Maxwell.)

L'enthalpie peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie libre :

$$H = G + TS \Rightarrow H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \text{ ou bien } - \frac{H}{T^2} = \left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P$$

La fonction caractéristique, G, adaptée au couple de variables T et P, est très utilisée pour caractériser les systèmes thermodynamiques du fait que la température et la pression sont facilement mesurables. Le diagramme suivant permet de passer d'une fonction caractéristique à une autre.



#### IX-6- Application : calcul des coefficients calorimétriques l et h :

##### 1) Expression du coefficient l :

$$\text{On a : } dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ et } \delta Q = mc_V dT + l dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{mc_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV \quad (1) \Rightarrow S = S(T, V)$$

L'entropie S est une fonction d'état, sa différentielle est totale exacte :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (2)$$

En identifiant la relation (1) et (2) on obtient :

$$\frac{mc_V}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ et } \frac{l}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$\text{On a donc : } l = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \text{ et en utilisant la troisième relation de Maxwell : } \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V ,$$

$$\text{on obtient : } l = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

## 2) Expression du coefficient h

On a :  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  et  $\delta Q = mc_p dT + h dP$

$$\Rightarrow dS = \frac{mc_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP \Rightarrow S = S(T, P)$$

$$\Rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$\Rightarrow$  Par identification de ces deux dernières relations on obtient :

$$\Rightarrow \frac{mc_p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \text{ et } \frac{h}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \text{ d'où :}$$

$$\Rightarrow h = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \text{ et en utilisant la quatrième relation de Maxwell : } - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ on a :}$$

$$\Rightarrow h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

## CH8 : CHANGEMENTS D'ETATS

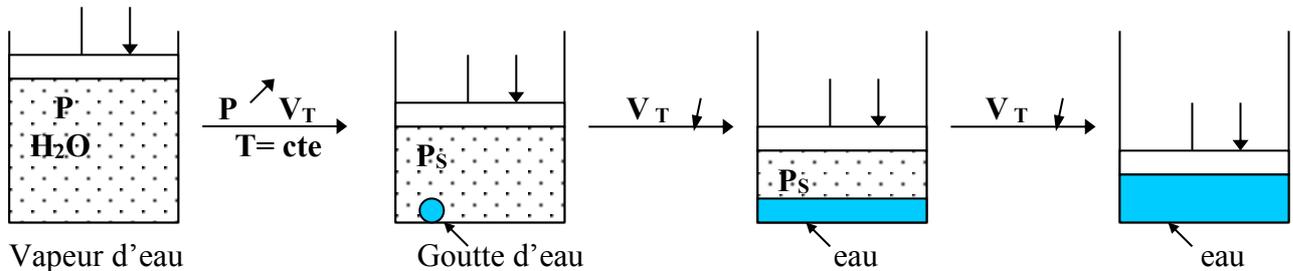
### IIX -1- Introduction

Il existe trois états de la matière :

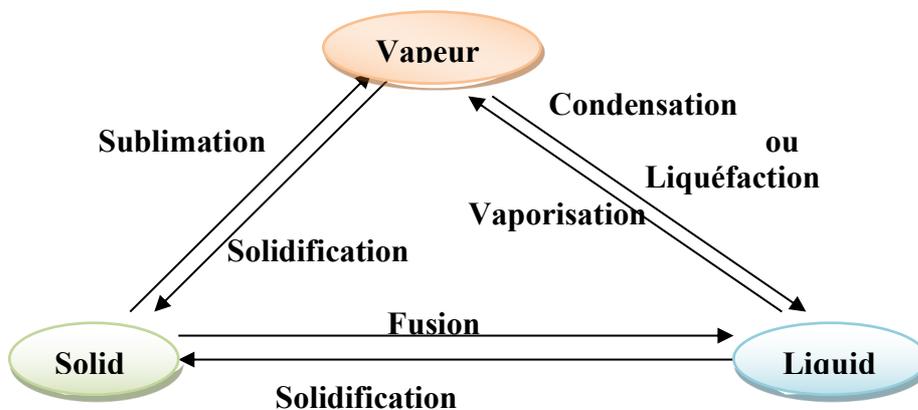
- l'état solide
- l'état liquide
- l'état gazeux.

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

Par exemple, considérons un système constitué par la vapeur d'eau dans un cylindre muni d'un piston et considérons une compression isotherme :



Si on comprime d'une façon isotherme, la pression augmente jusqu'à apparition de la première goutte liquide. Et si on continue de comprimer, la pression reste constante ( pression saturante ) et la phase liquide augmente au dépend de la phase vapeur jusqu'à ce qu'on a une phase unique : la phase liquide. On obtient donc par ce procédé le passage de la phase vapeur à la phase liquide. Si on continue toujours à comprimer le liquide obtenu on constate que la pression augmente sans qu'il y ait une diminution notable du volume du liquide. Et ce parce que le liquide est incompressible. Le diagramme suivant donne les différents changements de phases possibles entre les trois phases.



### IIX-2- Fusion et solidification :

#### IIX-2-1 Température de fusion $T_f$ :

Le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide sous l'action de la chaleur et son retour de l'état liquide à l'état solide sous l'action du refroidissement sont régi par la loi suivante que nous divisons en deux parties :

- Sous une pression déterminée, la fusion et la solidification d'un corps pur commencent toujours à une température bien déterminée appelée : **Température ( ou Point ) de fusion  $T_f$** .
- Pendant toute la durée de la fusion, la température du mélange solide-liquide reste constante et égale à  $T_f$ .

Exemples de températures de fusion :

Corps	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Benzène	Phosphore	Or	Platine	Eau
T <sub>f</sub> (°C)	-259	-210	05.5	44	1063	1769	0

### IIIX-2-2 Chaleur latente de fusion $L_f$ :

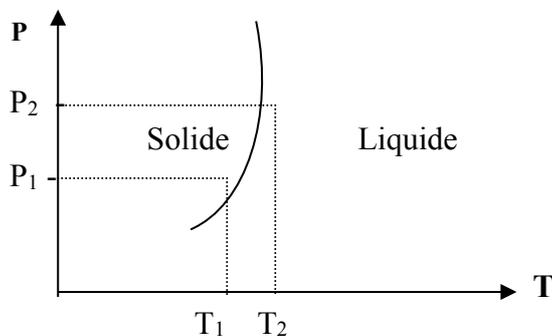
On appelle Chaleur latente de fusion  $L_f$ , la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse du corps pur de l'état solide à l'état liquide à la température de fusion  $T_f$ .

Exemples de chaleurs latentes de fusion  $L_f$ .

Corps	Eau	Benzène	Aluminium	Iode	Plomb
L <sub>f</sub> (cal/g)	79.7	30	94	11.7	05.5

### IIIX-2-3 Influence de la pression :

Dans la majorité des cas, la fusion s'accompagne d'une augmentation de volume et la température de fusion augmente avec la pression. Pour ces corps, qui constitue le cas général, la densité du liquide est inférieure à celle du solide. On obtient la variation suivante donnée par la courbe  $P = f(T)$ , appelé courbe de fusion. Cette courbe représente les points d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. C'est à dire que, sur la courbe, le système est biphasique ( deux phases).

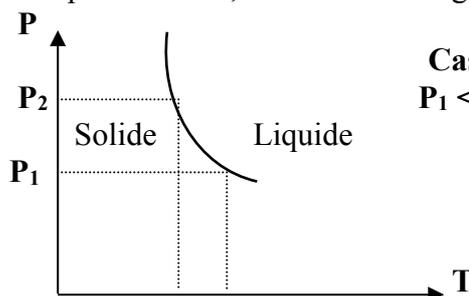


*Cas général :*

$$P_1 < P_2 \Rightarrow T_1 < T_2$$

### IIIX-2-4 Cas exceptionnel :

Trois corps font exception à la règle précédente, C'est à dire que pour eux la fusion s'accompagne d'une diminution de volume et la température de fusion s'abaisse quand la pression augmente. Ces trois corps sont l'eau, le bismuth et le gallium.



*Cas exceptionnel ( eau, bismuth et gallium )*

$$P_1 < P_2 \Rightarrow T_1 > T_2$$

$T_1 \quad T_2$

### IIX-3 Vaporisation et condensation :

La vaporisation est le passage de l'état liquide à l'état gazeux. La condensation est le phénomène inverse.

Dans le vide la vaporisation est instantanée ; si la quantité de liquide introduite se vaporise en totalité, la vapeur obtenue est dite non saturante ou sèche.

Si l'on augmente la quantité de liquide introduite, il arrive un moment où une partie ne se vaporise plus. La vapeur en présence de son liquide est dite vapeur saturante.

Pour une température donnée, la pression de la vapeur sèche est toujours inférieure à la pression saturante, et elle varie entre zéro et la pression saturante  $P_s$ .

La valeur de la pression saturante dépend de la nature chimique du corps pur et elle est fonction de la température seulement  $P = f(T)$ . Plusieurs auteurs ont établi des équations empiriques. La plus

courante est celle d'Antoine : 
$$\text{Log}(P) = A - \frac{B}{C + T}$$

Les constantes A, B et C dépendent uniquement de la nature du fluide.

Un liquide volatil introduit dans un gaz s'y vaporise comme dans le vide mais plus lentement.

### IIX-4 Ebullition et évaporation :

L'évaporation est un phénomène superficiel qui se produit à la surface de séparation des deux phases liquides et vapeur. Elle a lieu à toutes les températures.

L'ébullition est une vaporisation rapide qui s'effectue au sein du liquide par de petites bulles gazeuses constituées de vapeur saturante.

#### IIX-4-1 Loi de l'ébullition :

- Sous une pression déterminée, un corps pur commence toujours à bouillir à une température appelée *température d'ébullition*  $T_E$ .
- La température d'un liquide en ébullition reste constante pendant toute la durée de l'ébullition.
- Lorsqu'un liquide bout sous pression constante, la pression maximale de sa vapeur est égale à la pression de l'atmosphère qui surmonte le liquide.

#### IIX-4-2 Chaleur latente de vaporisation :

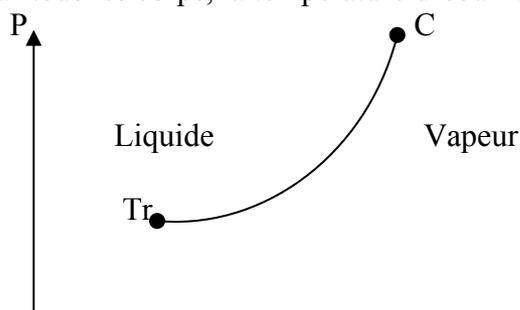
On appelle chaleur latente de vaporisation la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse du corps considéré de l'état liquide à l'état vapeur.

*Exemple* : pour une atmosphère :

Corps	Eau	Ammoniac	Benzène	Alcool éthylique
$T_E$ (°C)	100	-33	80	78
$L_v$ (cal/g)	539.6	327	94	204

#### IIX-4-3 Influence de la pression :

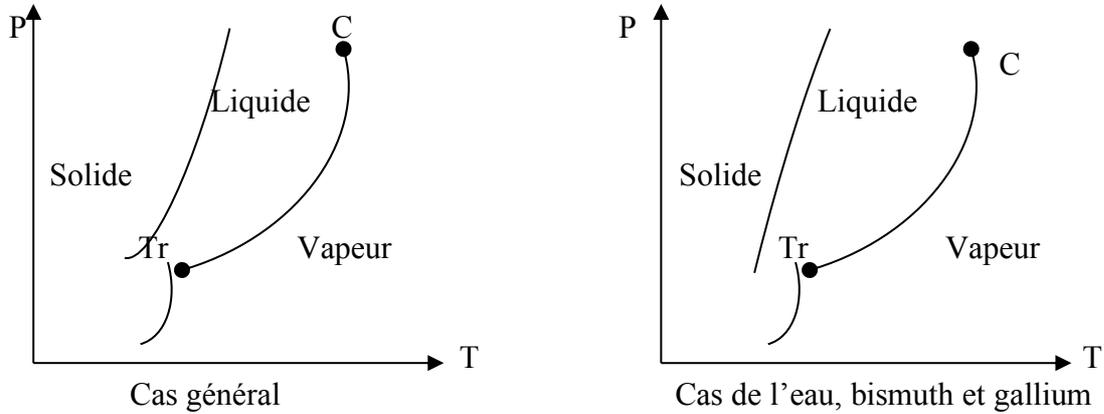
Pour tous les corps, la température d'ébullition augmente avec la pression.





La courbe de vaporisation se termine vers les hautes températures par le point critique C. Vers les basses températures, elle se termine au point triple **Tr**( coexistence de trois phases).  
 Au dessous du point triple on peut avoir passage direct de l'état solide à l'état vapeur. C'est ce qu'on appelle **sublimation**.

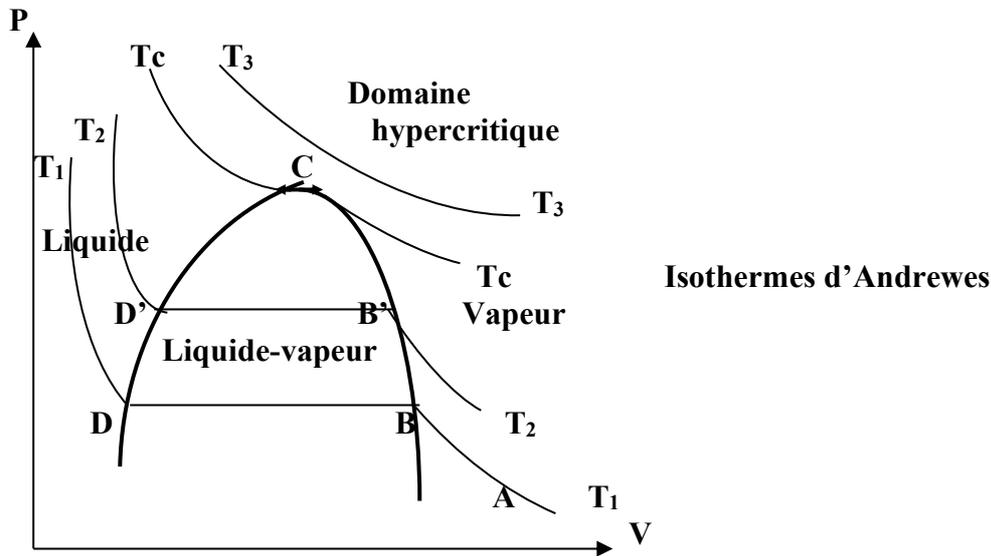
En résumé on peut avoir les diagrammes suivants :



*Exemples de points triples :*

Corps	Eau	Ammoniac	Azote
Tr ( °C )	+0.01	-77.6	-210
Pr ( mbars )	6.1	60.6	126

**IIIX- 5- Représentation dans le diagramme de Clapeyron :**



Si on considère l'état initial A, on a de la vapeur sèche. Si on comprime le gaz à  $T = Cte$  on a une augmentation de pression et une diminution de volume. Au point B il apparaît la première goutte de liquide et la pression correspondante est la pression saturante. Le segment BD, durant lequel il y a changement d'état, est appelé **palier de liquéfaction** ( dans le sens DB : **palier d'évaporation** ). Au point D, il ne reste qu'une bulle de gaz. Au-delà du point D il y a compression du liquide seul. Pour une autre température  $T'$ , il existe un autre palier  $B'D'$ .

Les points B qui en résultent des différents paliers de liquéfaction, engendre **la courbe de rosé** et les points D engendre la courbe d'ébullition. Les deux courbes forment une courbe en cloche qui délimite le domaine d'équilibre liquide –vapeur dont le sommet est le point critique C. Au fur et à mesure que la température T augmente le palier BD diminue en longueur pour devenir nulle au point critique C. Qui représente la limite de la courbe de saturation.

Pour une température T supérieure à la température critique,  $T_c$ , il est impossible de liquéfier un fluide. C'est le domaine hypercritique où on n'obtient jamais un changement d'état.

La longueur du palier de liquéfaction est proportionnelle à la chaleur latente, Ainsi la chaleur latente diminue lorsque la température augmente, pour devenir nulle au point critique C.

Les isothermes expérimentales représentées dans le diagramme  $P = f(V)$ , sont appelées des **isothermes d'andrewes**.

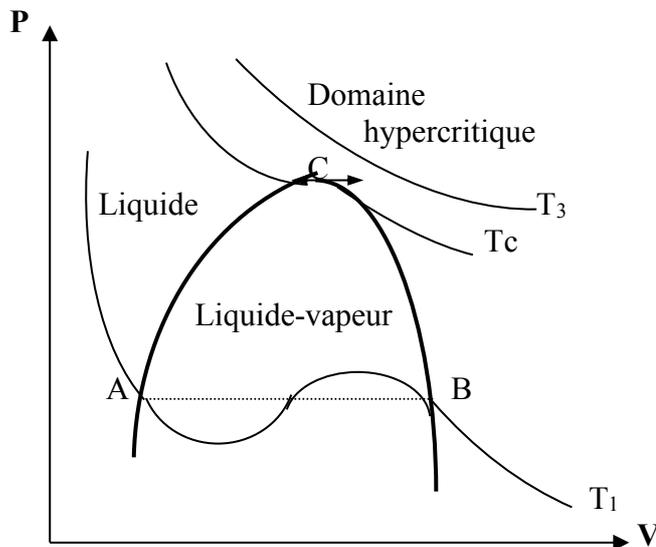
### IIIX- 6- Représentation théorique des isothermes dans le diagramme biphasique : Application de l'équation de Van Der Waals :

L'équation de Van Der Waals s'applique, en principe, à l'état gazeux comme à l'état liquide. C'est une équation du troisième degré en volume V.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Dans le diagramme de Clapeyron, on peut représenter, à partir de cette équation, la fonction  $P = f(V)$ , pour une température  $T = Cte$ .

L'allure de l'isotherme est le suivant.



L'allure de l'isotherme théorique reproduit ce qui a été trouvé par l'expérience, pour la phase liquide et la phase vapeur. Alors que pour l'état du mélange liquide-vapeur l'allure de l'isotherme théorique ne reproduit pas le palier de liquéfaction.

L'équation de Van Der Waals nous permet aussi de déterminer les coordonnées du point critique C ( $T_c, P_c, V_c$ ) :

En effet le point critique vérifie les deux relations suivantes :

\*  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$  : La dérivée première est nulle : tangente horizontale

\*  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_C} = 0$  : La dérivée seconde est nulle : point d'inflexion.

$$\text{On a : } P_C = \frac{RT_C}{V_C - b} - \frac{a}{V_C^2} \quad (1)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_C} = -\frac{RT_C}{(V_C - b)^2} + \frac{2a}{V_C^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT_C}{(V_C - b)^2} = \frac{2a}{V_C^3} \quad (2)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_C} = \frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} - \frac{6a}{V_C^4} = 0 \Rightarrow \frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} = \frac{6a}{V_C^4} \quad (3)$$

Si on fait le rapport des relations (2) sur (3) :  $\frac{(2)}{(3)}$  on obtient l'expression du volume critique  $V_C$  :

$$V_C = 3b$$

Et si on remplace l'expression de  $V_C$ , dans la relation (2) on obtient l'expression de la température critique :

$$T_C = \frac{6a}{27bR}$$

Et si on remplace les expressions de la température et du volume critiques dans la relation (1) on a :

$$P_C = \frac{a}{27b^2}$$

### IIIX- 7- Détermination du titre du mélange graphiquement :

A l'intérieur de la courbe de saturation en cloche, on a l'état de mélange liquide- vapeur. Le long du palier de liquéfaction les proportions liquide-vapeur sont variables. Ainsi on définit le titre du mélange

pour caractériser l'état du système :  $x = \frac{m_V}{m_T} = \frac{m_V}{m_V + m_L}$

Considérons le diagramme  $T = f(s)$

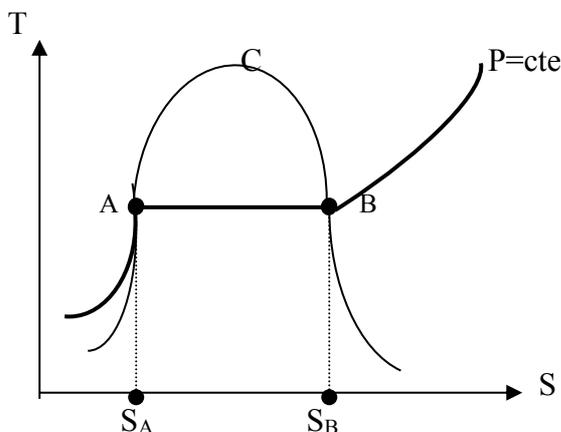
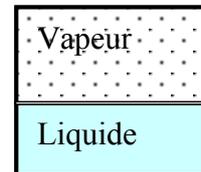


Diagramme  $T = f(S)$

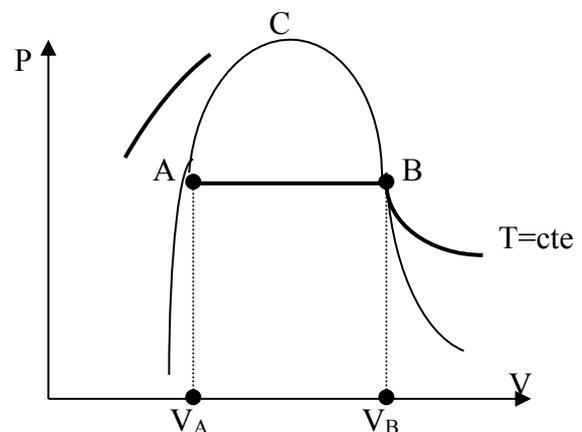


Diagramme  $P = f(V)$

### Détermination expérimentale du titre $x$ :

On a :

$$AB = S_B - S_A = \frac{L}{T}$$

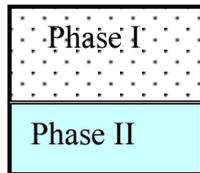
$$AM = S_M - S_A = \frac{xL}{T} \Rightarrow x = \frac{AM}{AB}$$

De même dans le diagramme de Clapeyron, on a :  $V = xV_g + V_L(1-x) = V_L + (V_g - V_L)x$

$$\Rightarrow x = \frac{V - V_L}{V_g - V_L} = \frac{AM}{AB}$$

### IIIX- 8- Définition du changement d'état :

Soit un système biphasique formé de la phase I et de la phase II, le changement d'état est défini par :



- Equilibre thermique et équilibre mécanique entre les deux phases I et II  
C'est à dire l'égalité des températures des deux phases,  $T_I = T_{II}$ , et l'égalité des pressions des deux phases,  $P_I = P_{II}$ .
- La continuité de l'enthalpie libre entre les deux phases,  $G_I = G_{II}$
- La discontinuité des dérivées premières et secondes de l'enthalpie libre.
- La variance  $v = c + 2 - \phi$ , détermine le nombre de variables indépendantes. Avec :  $c$ , le nombre de constituants et  $\phi$ , le nombre de phases.
- La mise en jeu au cours du changement d'état, de la chaleur latente  $L$ , qui obéit à la formule de

$$\text{Clapeyron : } L = T(V_I - V_{II}) \frac{dP}{dT}$$

#### a) continuité de l'enthalpie libre $G$ :

L'enthalpie libre s'écrit par définition :  $G = U + PV - ST$

Sa différentielle donne :  $dG = dU + d(PV) - d(ST) = TdS - PdV + d(PV) - d(ST) \Rightarrow$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1) \Rightarrow G = G(T, P)$$

Or on a l'équilibre thermique et mécanique entre les deux phases, c'est à dire  $dT = 0$  et  $dP = 0$ , d'où :  $dG = 0 \Rightarrow G_I = G_{II}$ . C'est à dire continuité de l'enthalpie libre entre les deux phases.

#### b) Discontinuité des dérivées premières :

On a :  $G = G(T, P) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$  ( $G$  est une fonction d'état), Par identification

avec la relation (1) on a :  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  et  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow S_I \neq S_{II}$  et  $V_I \neq V_{II}$

Exemple pour l'eau le volume massique de l'état liquide  $V_L = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  et le volume massique de l'état vapeur à la même température  $T = 100^\circ\text{C}$  est  $V_v = 1671 \text{ cm}^3/\text{g} \Rightarrow V_v \neq V_L$

De même On a  $S_v - S_L = L_v = 2242 \text{ J/kg}$ , et par conséquent on a  $S_v \neq S_L$

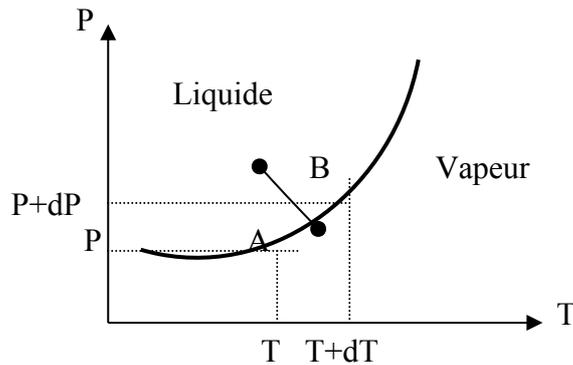
c) Le nombre de variables indépendantes :

La variance est définie par  $v = c + 2 - \phi$ . Prenons le cas d'un corps pur en équilibre avec sa vapeur ( $c=1$  et  $\phi = 2$ ) alors  $v = 1$ , c'est à dire une seule variable indépendante. Et on aura :

$$P = f(T)$$

d) **Formule de Clapeyron :**

Soit le diagramme de phase liquide- vapeur  $P = f(T)$  :



Soit A l'état d'équilibre liquide-vapeur à la pression  $P$  et à la température  $T$  :

$$G_L(P,T) = G_V(P,T)$$

Et soit B l'état d'équilibre liquide-vapeur infiniment voisin de l'état A, à la pression  $P + dP$  et à la température  $T + dT$  :

$$G_L(P+dP,T+dT) = G_V(P+dP,T+dT)$$

On a  $G_L(P+dP,T+dT) = G_L(P,T) + dG_L$

Et  $G_V(P+dP,T+dT) = G_V(P,T) + dG_V$

$$\Rightarrow dG_L = dG_V$$

$$\Rightarrow -S_L dT + V_L dP = -S_V dT + V_V dP$$

$$\Rightarrow (S_V - S_L) = (V_V - V_L) \frac{dP}{dT}$$

$$\Rightarrow \frac{L}{T} = (V_V - V_L) \frac{dP}{dT}$$

$$\Rightarrow L = T(V_V - V_L) \frac{dP}{dT}$$

Cette formule permet de calculer la chaleur latente de vaporisation, si on connaît la pente de la courbe de la pression de vapeur saturante en fonction de la température, Le volume massique liquide  $V_L$  est souvent négligeable devant le volume massique vapeur  $V_V$ .

Exemple : Pour l'eau à  $100^\circ\text{C}$  :

$$V_V = 1671 \text{ cm}^3/\text{g}, V_L = 1 \text{ cm}^3/\text{g}, DP = 27 \text{ mmHg pour } DT = 1^\circ\text{C}$$

$$L_V = 373.1.670 * \frac{27.101325}{760} = 2242 \text{ J/kg}$$

Au point critique  $V_V = V_L \Rightarrow L_V = 0$

## CH10 : THEORIE CINETIQUE DES GAZ PARFAITS

### X-1- Introduction :

Les interactions mutuelles des molécules sont assurées par les forces moléculaires. Entre deux chocs successifs la molécule du gaz se meut librement d'un mouvement rectiligne uniforme. C'est ce qu'on appelle agitation thermique : mouvement incessant des particules qui constituent le gaz.

Si la raréfaction du gaz contenu dans un vase est grande, on peut négliger la dimension des molécules et leurs chocs mutuels et ne tenir compte que des chocs des molécules contre les parois du vase : **Gaz parfait**. Donnons une interprétation moléculaire à la pression, à la température et à l'énergie interne.

### X-2- vitesse quadratique moyenne:

Si on considère un gaz parfait en équilibre, toutes les directions sont équivalentes, pas de directions privilégiées (milieu isotrope). La vitesse moyenne des particules est nulle. D'où la nécessité d'introduire la notion de vitesse quadratique :

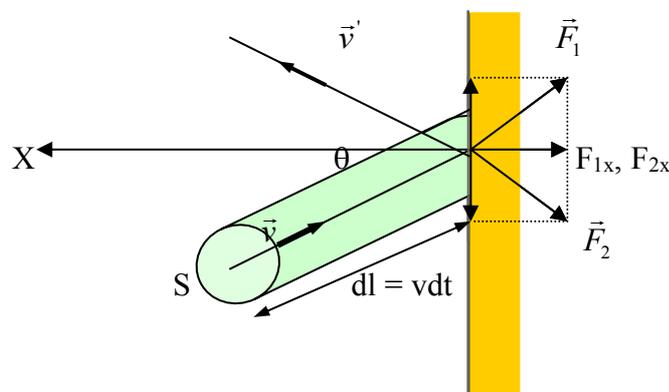
Les molécules d'un gaz parfait monoatomique peuvent être assimilées à des points matériels de masse  $m$ . On définit la vitesse quadratique moyenne  $u$  par :

$$u^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v^2 n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$$

avec:  $n_i$  le nombre de molécules par unité de volume ayant la vitesse  $v$  et  $v + dv$ .

### X-3- Notion de pression :

On suppose que le choc des molécules constituant le gaz parfait est élastique. Et considérons une molécule de vitesse  $\vec{v}$  dont la direction fait un angle  $\theta$  avec l'axe  $OX$ , vient cogner la paroi du vase contenant le gaz au point  $O$ . Et repart avec une vitesse  $\vec{v}'$ .



Considérons un cylindre de section  $S$ , autour de la vitesse  $\vec{v}$  de longueur  $v \cdot dt$ , suivant la direction  $\theta$ .

Le volume du cylindre est :  $S \cdot v \cdot \cos\theta \cdot dt$ .

Le nombre de molécules ayant la vitesse  $v$ , contenu dans le cylindre, dont le volume est  $dV$ , est :

$$n_i \cdot dV = n_i \cdot S \cdot v \cdot \cos\theta \cdot dt = n_i \cdot S \cdot v_x \cdot dt.$$

Dans le cylindre le nombre de molécules qui se dirigent vers le point O est le même que celles qui s'éloignent du point O du fait de l'équilibre et de l'isotropie du gaz. Donc le nombre de molécules qui se dirigent vers le point O, et qui vont cogner la paroi au point O pendant dt, est :

$$N = \frac{n_i \cdot S \cdot v_x \cdot dt}{2}$$

La force exercée sur la paroi par une molécule lors du choc, est :  $\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$

Les composantes de la force suivant la paroi du vase s'annulent deux à deux (avant et après le choc).

Seule la composante suivant x est normale à la paroi :  $F_x = m \frac{dv_x}{dt}$

Donc la résultante des forces appliquées au point O est suivant la direction OX

Calculons la variation de la vitesse avant et après le choc  $dv_x$  :

$dv_x$  = vitesse après le choc – vitesse avant le choc ( choc élastique seule la direction change, le module reste constant)

$$dv_x = v_x - (-v_x) = 2v_x$$

d'où :  $F_x = \frac{2mv_x}{dt}$  (relative à une molécule)

Pour N molécules qui frappent la surface S de la paroi, ayant la vitesse  $v_x$ , la force résultante donne :  $N \cdot F_x$ . Et si on somme sur toutes les vitesses on aura :

$$\sum 2 \cdot N \cdot m \cdot \frac{v_x}{dt}$$

Or la pression, P, est définie par la force par unité de surface, c'est à dire :

$$\sum 2 \cdot N \cdot m \cdot \frac{v_x}{dt} = P \cdot S$$

En remplaçant l'expression de N par sa valeur :  $N = \frac{n_i \cdot S \cdot v_x \cdot dt}{2}$ , on obtient :

$$\sum m \cdot n_i \cdot S \cdot v_x^2 = P \cdot S \quad (1)$$

Or  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow \sum n_i \cdot v^2 = \sum n_i \cdot v_x^2 + \sum n_i \cdot v_y^2 + \sum n_i \cdot v_z^2$

Par isotropie ( pas de direction privilégiée ), les vitesses ont les mêmes modules suivant les trois directions x, y, z. D'où :

$$\sum n_i \cdot v_x^2 = \frac{1}{3} \sum n_i \cdot v^2 \quad (2)$$

Or la vitesse quadratique moyenne, u, est par définition :

$$u^2 = \frac{\sum n_i \cdot v^2}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \cdot v^2}{n} \quad (3)$$

En remplaçant l'expression (3) dans (2) on obtient :

$$\sum n_i \cdot v_x^2 = \frac{1}{3} n \cdot u^2 \quad (4)$$

A partir de l'expression (1), en tenant compte de l'expression (4), on peut exprimer la pression P :

$$P = m \cdot \sum n_i \cdot v_x^2 = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot u^2$$

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

#### X-4- L'énergie interne :

Le nombre de particules par unité de volume  $n$  est défini par  $n = \frac{N'}{V}$ , avec  $N'$  le nombre de particules contenues dans le volume  $V$ .

$$P = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot u^2 = \frac{1}{3} m \cdot u^2 \cdot \frac{N'}{V} \Rightarrow P \cdot V = \frac{1}{3} N' \cdot m \cdot u^2$$

$N' \cdot m$  : représente la masse des  $N'$  particules contenues dans le volume  $V$ . D'où l'expression de

$$\text{l'énergie cinétique } E_C : P \cdot V = \frac{1}{3} N' \cdot m \cdot u^2 = \frac{2}{3} E_C \Rightarrow E_C = \frac{3}{2} P \cdot V$$

Or il s'agit d'un gaz parfait, les énergies d'interaction entre les particules, constituant le gaz, sont nulles. Alors l'énergie interne,  $U$ , du gaz parfait se réduit à l'énergie cinétique des particules,  $E_C$ :

$$U = \frac{3}{2} P \cdot V$$

Et on a l'équation des gaz parfaits :  $P \cdot V = m' \cdot r \cdot T$ , avec  $m' = N' \cdot m =$  masse du gaz

Ce qui implique que :

$$U = \frac{3}{2} m' \cdot r \cdot T$$

Ce qui montre bien que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. (**Loi de Joule**)

On remarque aussi que la pression et la température s'expriment en fonction de l'énergie cinétique.

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_C}{V} \quad \text{et} \quad T = \frac{2}{3} \frac{E_C}{m' \cdot r}$$

#### X-5- Chaleur spécifique :

L'énergie interne s'écrit  $U = \frac{3}{2} m' \cdot r \cdot T$ , La chaleur spécifique (ou massique) est définie par :

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$\text{Ce qui donne : } c_V = \frac{3}{2} r \quad (m' = 1) \Rightarrow M c_V = \frac{3}{2} R$$

$$\text{De même on a } c_p - c_V = r \Rightarrow c_p = c_V + r = \frac{5}{2} r \Rightarrow M c_p = \frac{5}{2} R$$

$$\text{Le rapport des chaleurs spécifiques donne : } \gamma = \frac{5}{3}$$

Ce qui montre bien que les chaleurs spécifiques à pression et à volume constant ( $c_p$  et  $c_V$ ) et leur rapport  $\gamma$  sont indépendants de la température.