

1 Objet de la thermodynamique

C'est l'étude des échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Elle étudie la matière à partir des grandeurs macroscopiques mesurables expérimentalement comme la température, la pression, le volume, la composition,..... ect.

2 Définition des systèmes thermodynamiques et du milieu extérieur

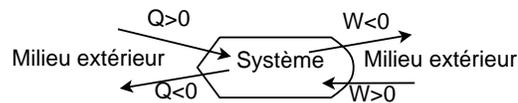
2.1 Système et milieu extérieur

Un système thermodynamique est la partie de l'univers que l'on veut étudier. Tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le milieu extérieur.

Univers = Système + Milieu extérieur

Par convention :

L'énergie (chaleur ou travail) reçue par le système est positive.



2.2 Système homogène et système hétérogène

- Le système homogène est constitué d'une seule phase (gaz, liquide ou solide) et les propriétés physico-chimiques sont les mêmes en chacun de ses points.
- Un système est hétérogène s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées.

2.3 Système ouvert, fermé et isolé

- Système ouvert : peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur (bougie allumée).
- Système fermé : peut échanger seulement de l'énergie avec le milieu extérieur (radiateur).
- Système isolé : ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur (thermo + café chaud).

3 Description d'un système thermodynamique

3.1 Variables d'état

Ce sont les grandeurs d'état indépendantes, suffisantes pour décrire parfaitement l'état d'un système.

Exemple : 1 mole de O_2 à la température ambiante $T = 25^{\circ}C$ et à la pression $P = 1 atm$.

Ce système est parfaitement défini par les variables d'état : T , P et n .

3.2 Fonction d'état

C'est le reste des grandeurs d'état qui dépendent des variables d'état via des équations d'état.

Dans l'exemple précédent et dans le cas d'un gaz parfait : $PV = nRT \implies V = \frac{nRT}{P}$ avec $R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{K}$ (constante des gaz parfaits).

On peut donc calculer la valeur de V :

$$V = \frac{1 \times 0,082 \times (25 + 273,15)}{1} = 24,45 \text{ litres} : V \text{ est une fonction d'état.}$$

3.3 Grandeurs extensives et intensives

- Grandeurs intensives : elles sont indépendantes de la quantité de matière du système (paramètres de qualité) comme la pression, la température, la fraction molaire,ect.
- Grandeurs extensives : elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Elles sont additives (paramètres de quantité) comme la masse, le volume, ect.

Remarque : Le quotient de deux grandeurs extensives est intensive.

Exemple : masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$

3.4 Équation d'état des gaz parfaits

Le gaz parfait est décrit comme suit :

- Pas d'interactions entre les molécules
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles
- Les chocs sont élastiques
- $PV = nRT$ avec P : pression du gaz, V : volume du gaz, n : nombre de moles du gaz, T : température du gaz, R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{K} = 1,987 \text{ cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$)

3.5 Équation d'état des gaz réels

Les gaz réels (VANDER WAALS) sont décrits par l'équation suivante :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \text{ a et b sont des constantes empiriques caractérisant le gaz.}$$

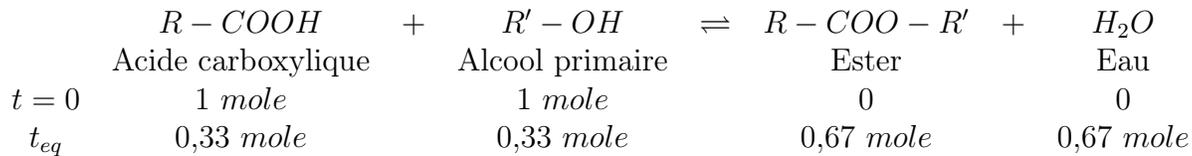
4 État d'équilibre thermodynamique d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque ses variables d'état ($T, P, V, \text{structure}, \dots$) sont les mêmes en tout point du système et restent constantes au cours du temps.

4.1 Équilibre thermique

$$\boxed{\text{Corps (A) à } T_1} + \boxed{\text{Corps (B) à } T_2 < T_1} \implies \boxed{\text{(A + B) à } T_{\text{équilibre}} \in]T_1, T_2[}$$

4.2 Équilibre chimique



5 Transformation de l'état d'un système

5.1 Transformation d'un gaz parfait

Une transformation s'accompagne souvent de modifications d'une ou plusieurs variables d'état.

- Transformation isochore : $V = cste$; $dV = 0$; $\Delta V = 0$
- Transformation isobare : $P = cste$; $dP = 0$; $\Delta P = 0$
- Transformation isotherme : $T = cste$; $dT = 0$; $\Delta T = 0$
- Transformation adiabatique : $\delta Q = 0$; $Q = 0$
- Cycle fermé de transformations : série de transformations du système qui le ramène à son état initial :
 État(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow \rightarrow (1)
- Transformations réversibles et irréversibles :
 - La transformation réversible peut se décrire dans les deux sens, c'est une suite d'états d'équilibre (compression et détente d'un gaz).
 - La transformation irréversible ne peut pas se décrire dans les deux sens et ne passe pas par une suite d'états d'équilibre (combustion d'un gaz).

5.2 Transformation de changement d'état physique

5.3 Transformations chimiques

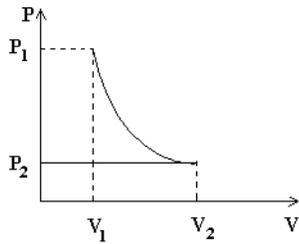
Ce sont les réactions chimiques comme l'esterification la combustion, ect.

6 Rappel des lois des gaz parfaits

6.1 Loi de Boyle-Mariotte

$$T = Cste \implies PV = nRT = Cste \implies P_1V_1 = P_2V_2$$

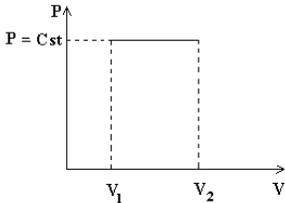
Diagramme de Clapeyron : $P = f(V)$



$P = \frac{nRT}{V} = \frac{cste}{V}$ de la forme $y = \frac{a}{x}$
 P est inversement proportionnelle à V
 La courbe $P=f(V)$ est une hyperbole

6.2 Loi de Gay-Lussac

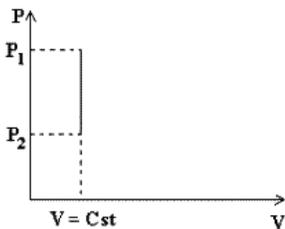
$$P = Cste \implies \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = Cste \implies \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



P est constante. La courbe $P = f(V)$ est une droite perpendiculaire à l'axe des P

6.3 Loi de Charles

$$V = Cste \implies \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = Cste \implies \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$



V est constante. La courbe $P = f(V)$ est une droite perpendiculaire à l'axe des V

6.4 Loi de Dalton

Un mélange de gaz parfaits se décrit par l'équation du gaz parfait :

$$\boxed{P_t V = n_t R T} \quad (1)$$

avec P_t : Pression totale des gaz parfaits

$$\boxed{P_t = \sum P_i} : \text{ Loi de Dalton}$$

P_i : Pression partielle du gaz i et n_t : nombre de moles total des gaz

$$\boxed{n_t = \sum n_i}$$

n_i : nombre de moles du gaz i . Pour le gaz i :

$$\boxed{P_i V = n_i R T} \quad (2)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \implies \frac{P_i V}{P_t V} = \frac{n_i R T}{n_t R T}$$

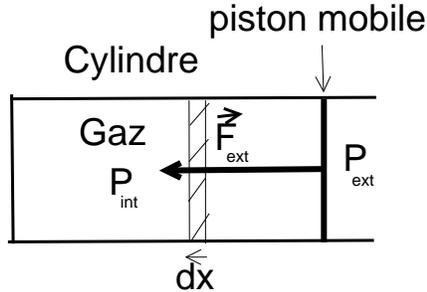
$$\boxed{\frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t} = x_i} : \text{ Fraction molaire du gaz } i \text{ dans le mélange gazeux}$$

$$\boxed{P_i = x_i P_t} : \text{ autre forme de la loi de Dalton}$$

7 Échanges d'énergie d'un système

Un système qui subit des transformations thermomécaniques échange avec le milieu extérieur des énergies de type calorifique (chaleur) et mécanique (travail des forces de pression).

7.1 Travail des forces de pression



F_{ext} : Force exercée par le milieu extérieur sur le piston

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$$

Pour un déplacement élémentaire dx du piston, le travail de \vec{F}_{ext} sera élémentaire : $\delta W = F_{ext} \cdot dx = P_{ext} \cdot S \cdot dx$

$S \cdot dx = dV$: variation infinitésimale du volume du système $\implies \delta W = P_{ext} \cdot dV$

Pour respecter la règle des signes qui veut que le travail reçu par le système est positif ($\delta W > 0$), il convient d'ajouter le signe ($-$) car lors de la compression $dV < 0$

$$\boxed{\delta W = -P_{ext} \cdot dV}$$

Pour une transformation finie allant d'un état (1) vers un état (2) : $W = \int_1^2 \delta W$

$$\boxed{W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV}$$

– **Transformation isochore :**

$$dV = 0 \implies \delta W = 0 \text{ et } W = 0$$

– **Transformation réversible :**

à chaque instant : $P_{ext} = P_{int} = P$ (pression du gaz)

$$\boxed{W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV}$$

Dans le cas d'un gaz parfait $P = \frac{nRT}{V}$

$$\boxed{W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}}$$

– **Transformation réversible isotherme**

($T_1 = T_2 = T$ (= Constante))

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = -nRT (\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$\boxed{W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$P_1 V_1 = P V_2 \implies \boxed{W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

– **Transformation réversible isobare**

$$P_1 = P_2 = P \quad (= \text{Constante})$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\boxed{W = -P(V_2 - V_1)}$$

– **Transformation irréversible**

$$P_{ext} \neq P \text{ (pression du gaz)}; W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

$$\text{Dans le cas ou } P_{ext} = Cste : W = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\boxed{W = -P_{ext}(V_2 - V_1)}$$

$$\text{Dans le cas du gaz parfait : } V = \frac{nRT}{P} \implies W = -P_{ext} \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

et pour une transformation isotherme :

$$\boxed{W = -nRT \left(\frac{P_{ext}}{P_2} - \frac{P_{ext}}{P_1} \right)}$$

7.2 Chaleur ou quantité de chaleur

Elle est caractérisée par une variation de la température du système (T) ou d'un changement d'état physique de la matière du système.

7.2.1 Variation de la température

Pour une transformation élémentaire, la variation de la température est élémentaire (dT) et la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur est aussi élémentaire (δQ)

– δQ est proportionnelle à dT

– δQ est aussi proportionnelle à la quantité de matière du système : la masse m et le nombre de moles n

$$\frac{\delta Q}{m dT} = Cste = c : \text{chaleur spécifique massique ou capacité calorifique massique.}$$

$$\boxed{\delta Q = m \cdot c \cdot dT}$$

La quantité de chaleur pour une transformation finie : $Q = \int_1^2 \delta Q$

$$\boxed{Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \cdot dT}$$

La capacité calorifique massique (ou molaire) dépend de la température : $c = f(T)$

si c est constante dans l'intervalle de température $]T_1, T_2[\implies \boxed{Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)}$

Exemple : les valeurs de c en ($J/Kg \cdot K$) de l'eau solide à 0^0C , l'eau liquide et l'eau vapeur

sont respectivement 2060, 4185 et 1850.

Remarque 1 : si la quantité de matière est donnée en nombre de moles n :

$$\delta Q = n \cdot c \cdot dT$$

avec c en $(J/mol \cdot K)$: chaleur spécifique molaire ou capacité calorifique (thermique) molaire

Remarque 2 : $n \cdot c = C$: capacité calorifique ou thermique du système.

$$\delta Q = C \cdot dT$$

Remarque 3 : pour les gaz, les capacités calorifiques sont notées :

c_V, C_V : à volume constant ; c_P, C_P : à pression constante

7.2.2 Variation du changement d'état physique

- Les transformations liées aux changements d'état physique se déroulent à P et T constantes.
- La chaleur latente de changement d'état physique est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une :

- unité de masse d'un corps : $L(J/Kg) = \frac{Q(J)}{m(Kg)} \implies Q = m \cdot L$

- ou une mole d'un corps : $L(J/mol) = \frac{Q(J)}{n(mol)} \implies Q = n \cdot L$

8 Rappel sur les unités de P et T

8.1 Pression

L'unité de pression dans SI est Pascal (Pa) qui correspond à $N \cdot m^{-2}$. Il existe d'autres unités comme le bar ($1bar = 10^5 Pa$), l'atmosphère ($1atm = 1,0135 \cdot 10^5 Pa$), le mm mercure ($1atm = 760 mmHg$) qui s'appelle aussi *Torr* du nom Torricelli qui inventa le baromètre ($1atm = 760 Torr$).

8.2 Température

Les unités de la température les plus connues sont le Kelvin (échelle absolue), le degré Celsius (échelle centésimale, centigrade) et le degré Fahrenheit.

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15 \quad \text{et} \quad T(^{\circ}F) = 1,8 \cdot T(^{\circ}C) + 32$$