

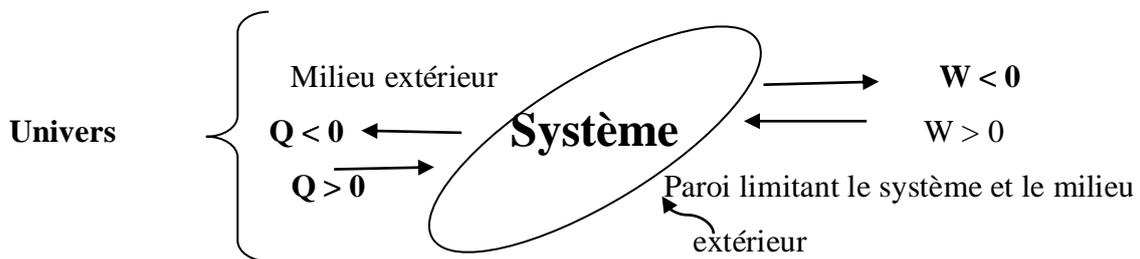
**I.1. Introduction générale :**

La thermodynamique étudie les transformations d'énergies sous toutes ses formes (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique, ...) en particulier chaleur en travail.

**I.2. Définitions et concepts de base**

**I.2.1. Système :** C'est une partie de l'univers qui est séparée du milieu extérieur par une paroi réelle ou imaginaire à travers laquelle s'effectue des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

L'ensemble du **système** et le **milieu extérieur** constitue l'**univers**.



**I.2.2. Classification des systèmes:**

De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur :

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	Exemple
Isolé	Non	Non	Calorimètre
Fermé	Non	Oui	Piles électriques
Ouvert	Oui	Oui	Être vivant

De point de vue de la matière contenue dans le système :

**a. Système homogène :** Il est constitué d'une seule phase ou il a la même composition et les mêmes propriétés physiques dans toute la matière.

**b. Système hétérogène :** Il renferme minimum deux phases ou si la phase unique a des propriétés différentes.

### II.2. 3. Description d'un système thermodynamique

**I.2. 4. Etat d'un système :** Un système thermodynamique peut être décrit avec des grandeurs macroscopiques appelées grandeurs d'états, directement mesurables ou non. On distingue deux types :

**a. Grandeurs intensives :** Elles ne dépendent pas de la masse ou la quantité de matière d'un système. Exemple : la température, la pression, la fraction molaire.....

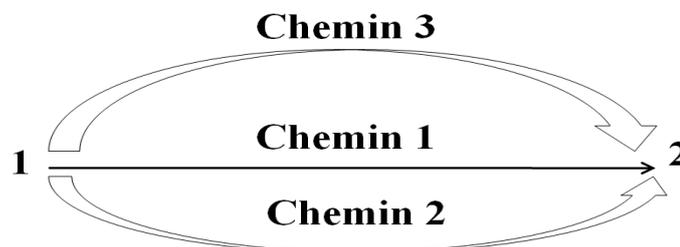
**b. Grandeurs extensives :** Elles sont proportionnelles à la quantité de la matière: exemple : la masse, le volume, le nombre de moles.....

**Remarque :** On peut noter que le rapport de deux variables extensives est une variable intensive (exemple : masse volumique, concentration....).

### I.3. Variables et fonction d'état

**a. Variables d'état :** C'est les grandeurs d'état indépendantes qui permettent de définir totalement ou parfaitement l'état d'un système, exemple : pression température volume, nombre de mole.....

**b. Fonction d'état :** Une fonction d'état est une grandeur indépendante du chemin suivi lors d'une transformation de l'état initial 1 à l'état final 2.



### I.4. Propriétés Mathématiques des fonctions d'état :

Soit  $F(X, Y)$  une fonction de deux variables  $X$  et  $Y$ , dérivable selon  $X$  et  $Y$ .

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X dY.$$

$F$  est une fonction d'état si sa différentielle est totale exacte (D.T.E) c.a.d si les dérivées secondes croisées sont égales :  $\left[\frac{\partial}{\partial Y}\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y\right]_X = \left[\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X\right]_Y$ .

#### Exemple :

On a  $PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$ :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P = \frac{-R}{P^2} \quad (1)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{-R}{P^2} \quad (2)$$

(1) = (2)  $\Rightarrow$  la différentielle du volume est totale et exacte, d'où, le volume est une **fonction d'état**.

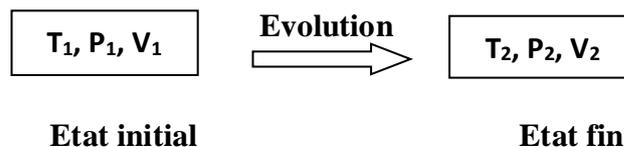
### I.5. Etat d'équilibre d'un système- Transformations :

#### I.5.1. Etat d'équilibre

Un système est en équilibre thermodynamique quand il est à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique.

- Un système est en équilibre thermique quand la température est identique dans tout le système.
- Un système est en équilibre mécanique quand la pression est constante.
- Un système est en équilibre chimique quand il n'y a pas de réaction chimique et transformation de matière à l'intérieur.

I.5.2. Transformation d'un système : Le passage d'un système d'un état d'équilibre (état initial) vers un état d'équilibre final (état final) est appelé transformation thermodynamique.



En thermodynamique il y a quatre transformations fondamentales :

Transformation isochore: Elle s'effectue à volume constant ( $V=\text{cst}$  et  $\Delta V=0$ ). (chauffage d'un fluide dans un système fermé).

Transformation isobare: Elle s'effectue à pression constante ( $P=\text{cst}$  et  $\Delta P=0$ ). (chauffage d'une masse d'eau).

Transformation isotherme: Elle s'effectue à température constante ( $T=\text{cst}$  et  $\Delta T=0$ ). (compression détente).

Transformation adiabatique: Elle se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.  $Q=0$ . (Compression et détente)

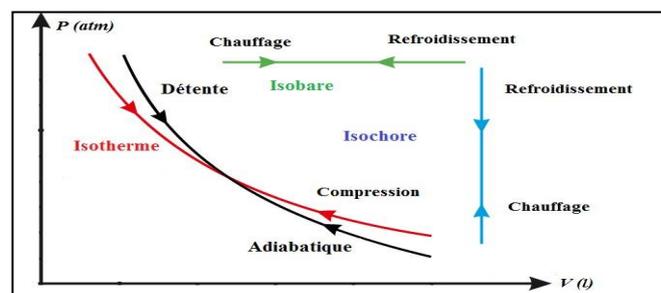


Diagramme de Clapeyron des différentes transformations

**I.5.2.1. Transformation ouverte :** Le système décrit une transformation ouverte quand l'état d'équilibre final est différent de l'état d'équilibre initial.  $A \rightarrow B$

**I.5.2.2. Transformation fermée :** Lorsque l'état final après une transformation est identique à l'état initial, le système décrit une transformation fermée.  $A \rightarrow A$

**I.5.2.3. Cycle thermodynamique :** Un cycle thermodynamique est une suite de processus qui débute et finit au même état. À la fin d'un cycle toutes les variables d'état ont les mêmes valeurs initiales.  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$

**I.5.3. Transformation réversible:** Une transformation réversible est une transformation qui peut se faire dans les deux sens, elle est infiniment lente et idéale. C'est une transformation qui permet au système de retrouver son état précédent à chaque instant, le système passe par une suite d'état d'équilibre.

**I.5.4. Transformation irréversible:** Elle est réalisable que dans le sens normal. Elle ne passe pas par une suite d'état d'équilibre, elle est spontanée, brusque, et naturelle.

## **I.6. Température et pression**

- **Température :** Elle découle de la sensation de chaud et de froid. Physiquement elle traduit l'énergie d'agitation des molécules d'un corps. Les unités de la température les plus connues sont le Kelvin, le degré Celsius, et le degré Fahrenheit.

$$T (K) = T(^{\circ}C) + 273.15 \quad T(^{\circ}F) = 1,8 \cdot T(^{\circ}C) + 32$$

- **Notion de pression** C'est le résultat de l'agitation incessante des atomes et des molécules et de leurs collisions, entre elles ou sur des obstacles.

L'unité de pression dans système international SI est Pascal ( $Pa$ ) qui correspond à  $N \cdot m^{-2}$ .

$$1bar = 10^5 Pa, 1atm = 1,0135 \cdot 10^5 Pa, 1atm = 760 mmHg = 760 Torr.$$

**I.7. Gaz Parfait :** Selon ce modèle, les molécules de gaz parfait sont décrites comme suit :

- Pas d'interactions entre les molécules
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles
- Les chocs sont élastiques

**I.7.1. Équation d'état d'un gaz parfait :** Équation d'un gaz parfait pour n moles est donnée par cette relation :

$$PV = nRT$$

**Avec :**

$P$  : Pression en Pascal [Pa ou atm].

$V$  : Volume en mètre cube [ $m^3$  ou L].

$n$  : nombre de moles [mol]

$T$  : température en Kelvin [K].

$R$  : constante des gaz parfaits.

$R=0.082 \text{ L.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $R= 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

**I.7.2. Lois fondamentales des gaz parfaits :** Un gaz parfait doit obéir aux lois suivantes :

**Loi de Boyle-Mariotte :** A température constante,  $PV=\text{cste}$ , la loi de Mariotte sera alors :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

**Loi de Gay Lussac et Charles:** A volume constant,  $\frac{P}{T} = \text{cste}$ , Il en résulte la relation

suivante: 
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

A pression constante,  $\frac{V}{T} = \text{cste}$ , on aura la relation : 
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

**Loi d'Avogadro :** tous les gaz parfaits ont le même volume molaire dans les mêmes conditions de pression et de température.

**Loi de Dalton :** Un mélange de gaz parfait est décrit par l'équation des gaz parfait :

$$P_{\text{totale}} V = n_{\text{total}} RT$$

$P_{\text{totale}}$  : Pression totale du mélange.

$n_{\text{total}}$  : nombre de mole total de gaz.

$P_i$  : pression partielle du gaz  $i$  dans le mélange.

Le gaz  $i$  étant parfait, on a : 
$$P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Or, le mélange est idéal: 
$$P_{\text{totale}} V = n_{\text{total}} RT \Rightarrow \frac{P_i V}{P_{\text{totale}} V} = \frac{n_i RT}{n_{\text{total}} RT} \Rightarrow \frac{P_i}{P_{\text{totale}}} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$

Donc : 
$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} P_{\text{totale}} \Rightarrow P_i = x_i P_{\text{totale}}$$

Avec : 
$$n_{\text{total}} = \sum_{i=1}^N n_i$$

$x_i$  : fraction molaire du gaz «  $i$  » dans le mélange :  $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$  et  $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ .

La pression totale exercée par le mélange de gaz est égale à la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul. 
$$P_{\text{totale}} = \sum_{i=1}^N P_i$$
 **Loi de Dalton.**

## I.8. GAZ RÉELS :

Les molécules interagissent entre elles et cette interaction devient importante quand les molécules sont proches les unes des autres. L'équation d'état est donnée par de Van Der Waals

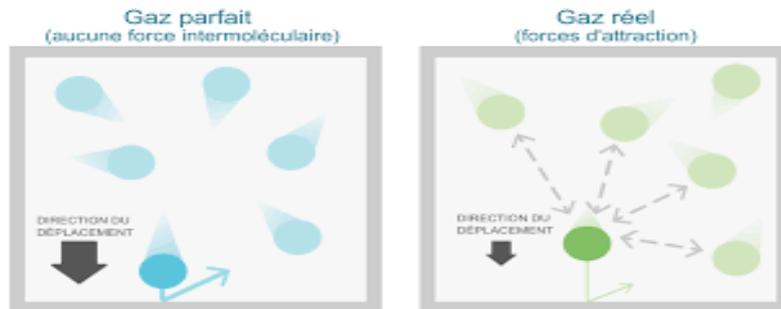
$$\left( P + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$n$  : nombre de mole du gaz.

$a$  et  $b$  étant des constantes empiriques caractéristiques du gaz.

$\frac{a}{v^2}$  : Effet de pression interne.

$b$  : Terme dû au volume propre des molécules (Covolume).



Comparaison entre gaz réel et gaz parfait

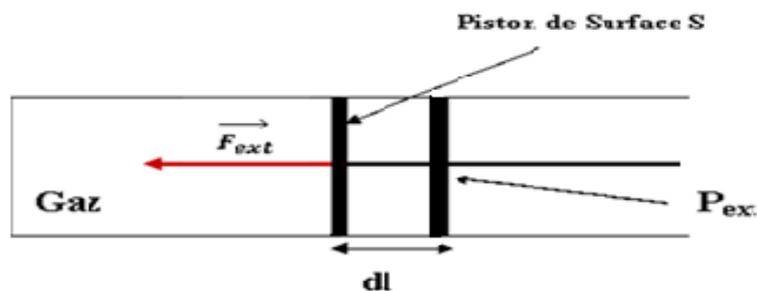
**I.9. Echanges d'énergie : travail (W), chaleur (Q), énergie interne (U)**

**I.9.1. Énergie interne (U)** : L'énergie interne est une fonction d'état exprimée en Joule [J] ou en [cal]. Elle peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

**I.9.2. Travail des forces de pression (énergie mécanique)**

**I.9.2.1. Définition** : Le travail des forces de pression  $w$  est défini comme l'énergie nécessaire pour déplacer ou déformer un corps il est exprimé en joule.

**I.9.2.2. Expression du travail :**



La force exercée sur le gaz dans un cylindre à piston mobile est :  $F_{ext} = P_{ext} S$ , le travail élémentaire de cette force au cours de ce déplacement vaut :  $\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl}$

Avec :

$\vec{dl}$  : Déplacement élémentaire de point d'application.

$P_{ext}$  : Pression exercée sur le système (gaz).

On aura donc :  $\delta W = P_{ext} \cdot S \cdot \vec{dl}$   $S \cdot \vec{dl} = dV$

Donc :  $\delta W = P_{ext} \cdot dV$

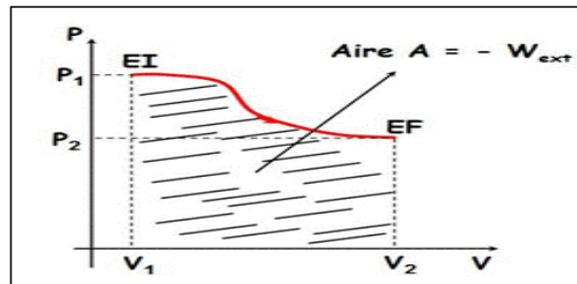
Si  $dV < 0$ , le volume diminue, le gaz reçoit du travail, et  $\delta W > 0$

Si  $dV > 0$ , le volume augmente, le gaz fournit du travail au milieu extérieur, et  $\delta W < 0$ .

On obtient enfin :  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$  et  $W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$

Dans le diagramme de Clapeyron, le travail  $W$  sera représenté par l'aire comprise entre la courbe  $P = f(V)$ .

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV = -A \quad (1)$$



Représentation graphique du travail (courbe  $P = f(V)$ )

### Remarque :

Le travail dépend non seulement des états initial et final, mais aussi du chemin parcouru entre ces états. Par conséquent, le travail n'est pas une fonction d'état.

### I.9.2.4. Travail d'une transformation réversible :

On a :  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

Lors d'une transformation réversible,  $P_{ext} = P_{int} = P = \frac{nRT}{V}$

Donc :  $W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV = -\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$

#### a- Cas d'une transformation isotherme (T= Cste)

$W = -\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$ . On remplace  $P$  par  $P = \frac{nRT}{V}$ , on aura :

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

et comme  $T$  est constante donc :

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

Pour une transformation isotherme on a :  $T_1 = T_2 = T$ .

$$\text{et } P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

Donc :

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

W=joule, R=j.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, T=K<sup>-1</sup>

### b. Cas d'une transformation isobare (P = Cste)

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

$$\Rightarrow W = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

W = joule, P = pascal , V = m<sup>3</sup>

### c. Cas d'une transformation isochore (V = Cste)

$$V = Cste \Rightarrow dV = 0$$

Donc :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV = 0$$

### d. Cas d'une transformation adiabatique Q=0

On a :  $PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = cst \Rightarrow P = \frac{cst}{V^\gamma}$

$$\delta W = -PdV = -\frac{cst}{V^\gamma} dV \Rightarrow W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{cst}{V^\gamma} dV = -\frac{cst}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

D'après la relation  $P = \frac{cst}{V^\gamma}$  on obtient  $V^{1-\gamma} = \frac{PV}{cst}$  en remplaçant dans l'expression du travail on aura:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

W = joule, P = pascal , V = m<sup>3</sup>

### I.9.2.5. Travail d'une transformation irréversible :

On a :  $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

Dans ce cas,  $P_{\text{ext}} \neq P_{\text{int}}$ , et  $P_{\text{ext}}$  est une constante et égale à  $P_{\text{final}}$ .

$$\text{Donc, } W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_{\text{final}} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$\Rightarrow W = -P_{\text{final}}(V_2 - V_1)$$

Pour un gaz parfait à une température constante on aura :

$$W = -P_{\text{final}} \left( \frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) nRT, \quad (P_{\text{final}} = P_2)$$

$$\Rightarrow W = -nRT \left( 1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

### I.9.3. Quantité de chaleur Q « Calorimétrie » :

**I.9.3.1. Définition de la chaleur :** La chaleur Q est une forme d'énergie exprimée en Joule (J) ou en calorie (cal) qui apparaît au cours d'une transformation thermodynamique entre deux corps de température différente. La chaleur dépend du chemin parcouru et donc n'est pas fonction d'état.

- $Q > 0 \Rightarrow$  reçue par le système,  $Q < 0 \Rightarrow$  cédée par le système.

**I.9.3.1.1. Chaleur massique ou molaire d'un corps pur 'c' :** C'est l'énergie calorifique nécessaire à l'unité de masse (1g) ou à une mole d'un corps pur pour élever sa température de 1 degré. Son unité est le J/g.K, J/mol.K respectivement.

Pour les corps purs à l'état gazeux on définit  $c_p$  et  $c_v$  tel que :

$c_p$  : Chaleur massique à pression constante.

$c_v$  : Chaleur massique à volume constant. ( $c_p \neq c_v$ ).

Cas des corps purs à l'état liquides ou solides :

$$c_p \approx c_v = c.$$

**I.9.3.1.2. Capacité thermique 'C' (calorifique) :** Est le produit de sa chaleur massique par sa masse ou chaleur molaire par le nombre de mole. Son unité  $J.K^{-1}$ .

$$C = mc = nC$$

Pour les gaz :  $C_p = mc_p = nC_p$  .  $C_v = mc_v = nC_v$

**I.9.3.2. Type de chaleur :** On distingue deux types de chaleur :

a- **Chaleur sensible avec changement de température :**

On a :  $\delta Q = CdT$

On aura donc :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \int_{T_1}^{T_2} mc dT = \int_{T_1}^{T_2} nc dT$$

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

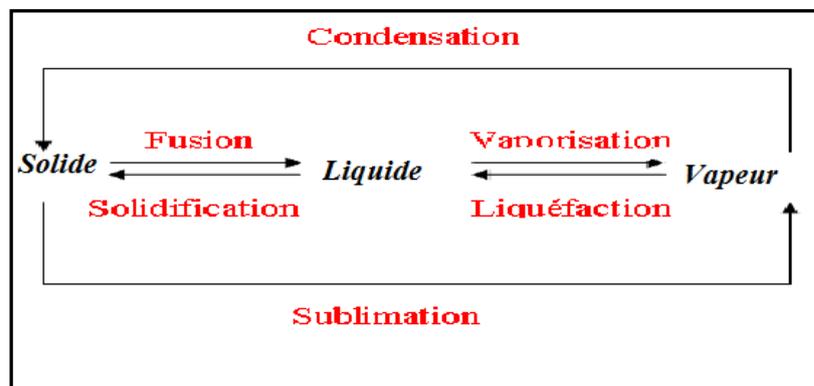
si  $C$  est constante dans l'intervalle de température  $[T_1, T_2] \Rightarrow Q = C(T_2 - T_1)$

$$Q = mc(T_2 - T_1) \quad c: \text{Chaleur massique (J/Kg.K ou cal/Kg.K)}$$

$$Q = nc(T_2 - T_1) \quad c; \text{chaleur molaire (J/Kg.K ou cal/Kg.K)}$$

**b- Variation de chaleur liée aux changements d'état physique**

- L'état physique d'un corps peut exister sous 3 phases :



**Différents types de transformations d'états physiques de matière**

Les changements d'état ou transition de phase ont lieu à température et à pression constante donc une quantité de chaleur supplémentaire survient pour effectuer ce changement d'état appelée 'chaleur latente de changement d'état'  $L_{fus}, L_{sub}, L_{vap}, \dots$

On définit alors :

Chaleur latente massique  $L$ (J/Kg), d'où :  $Q = mL$ .

Chaleur latente molaire  $L$ (J/mole), d'où :  $Q = nL$ .

**I.9.4. Calorimétrie**

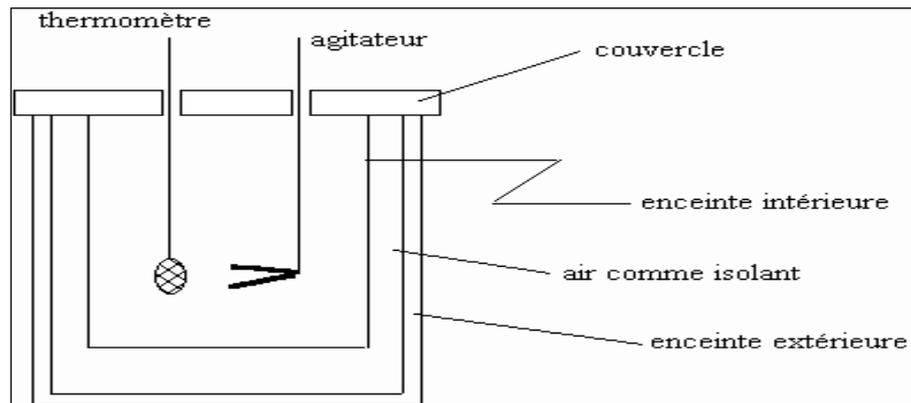
**I.9.4. 1. Principe de Calorimétrie**

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Chaleur gagnée ( $Q_1 > 0$ ) et chaleur perdue par ( $Q_2 < 0$ ): donc  $Q_1 + Q_2 = 0$

Pour calculer la capacité calorifique du calorimètre on utilise les formules suivantes :

$$Q_1 = m_{eau} c_{eau} \Delta T_1 \quad Q_2 = C \Delta T_2 \quad Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\text{Donc } C_{cal} = - Q_1 / \Delta T_2$$



**Calorimètre de Berthelot.**

Dans un calorimètre de capacité thermique  $C$ , on introduit une masse  $m_1$  d'un liquide de capacité calorifique massique  $c_1$  et une température initiale  $T_1$  on ajoute un corps de masse  $m_2$ , ayant une température initiale  $T_2 < T_1$ . Sa capacité calorifique massique  $c_2$  est inconnue. Au bout d'un certain temps, la température d'équilibre du mélange (calorimètre + liquide + corps inconnu) mesurée vaut  $T_e$ .

Pour cela on doit d'abord calculer la capacité thermique du calorimètre après mise en contact de ce dernier (qui est à une température  $T_1$ ) avec une quantité d'eau chauffée à une température  $T_2$  :

$$\left. \begin{aligned} Q_{eau} &= m_1 c_1 \Delta T_2, \\ Q_{cal} &= C \Delta T_1, \end{aligned} \right\} Q_1 + Q_2 = 0$$

On aura donc :  $C_{cal} = - Q_1 / \Delta T_2$

Tel que :  $\Delta T_1 = T_{eq} - T_1$  et  $T_2 = T_{eq} - T_2$

Après avoir introduit la masse  $m_2$  du corps à étudier les quantités de chaleurs échangées seront donc:

$$Q_1 = m_1 c_1 \Delta T_3 + C \Delta T_3, \text{ chaleur échangée par l'eau du calorimètre et ses accessoires}$$

$$Q_2 = m_2 c_2 \Delta T_3,$$

On a :  $Q_{cédée} = - Q_{reçue} \Rightarrow Q_{cédée} + Q_{reçue} = 0$ . et donc:  $m_1 c_1 \Delta T_3' + C \Delta T_3' + m_2 c_2 \Delta T_3 = 0$ ,

$\Delta T_3'$ : différence de température entre la température de l'eau du calorimètre et la température d'équilibre  $T_3$ .

$\Delta T_3$ : différence de température entre la température du corps et la température d'équilibre  $T_3$ .

$$\text{On aura donc : } \Rightarrow c_2 = \frac{-(C + m_1 c_1)(T_{equilibre} - T_0)}{m_2 (T_{equilibre} - T_3)}$$

D'une manière générale : A l'équilibre :  $\sum_{i=1}^{i=n} Q_i = 0$ .

### **I.9.4. 2. Valeur en eau 'μ' du calorimètre**

On désigne par 'μ' la masse d'eau qui échange la même quantité de chaleur que le calorimètre et ses accessoires qu'on appelle 'valeur en eau du calorimètre'.

Avec :

$$C_{cal} = \mu c_{eau}$$