

Le Résumé de cours thermodynamique

Equation d'état des gaz parfaits (idéaux).

Les gaz qui obéissent aux 3 lois précédentes sont dites « parfaits ». La combinaison de ces lois donne

:

$$PV = nRT$$

Loi de Boyle Mariotte:

A température constante (conditions isothermes), le produit PV d'une quantité fixée de gaz est constant pour de nombreux gaz. Toute augmentation de P produit une diminution de V, tel que PV reste inchangé.

$$PV = \text{constante, à } n \text{ et } T \text{ constants}$$

Loi de Gay Lussac :

A pression constante (conditions isobares), le volume d'une quantité constante de gaz augmente proportionnellement avec la température.

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

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273 \quad ; \quad K : \text{kelvin}$$

Loi de Charles :

Cette loi relie la pression et la température d'un gaz réel tenu dans un volume constant, V.

« À volume constant, la pression d'une quantité fixe de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue »

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

Relations de Mayer :

Pour un gaz parfait où les capacités thermiques, à pression constante C_p et à volume constant C_v , sont constantes :

$$C_p - C_v = nR$$

avec :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \quad (\text{II.7})$$

II.5. Transformations réversibles d'un gaz parfait

a) Transformation isochore

$$\delta W_{\text{isochore réversible}} = - \int_i^f p dV = 0 \quad (\text{II.8})$$

$$\delta Q = C_v dT + p dV$$

$$V = \text{Cte} \text{ et } C_v = \text{Cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta Q = C_v dT \Rightarrow Q_{\text{isochore}} = C_v [T_f - T_i] \quad (\text{II.9})$$

b) Transformation isobare

$$W_{\text{isobare réversible}} = - \int_i^f P dV = -P(V_f - V_i) \quad (\text{II.10})$$

$$\delta Q = C_p dT + p dV$$

$$P = \text{Cte} \text{ et } C_p = \text{Cte} \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow \delta Q = C_p dT \Rightarrow Q_{\text{isobare}} = C_p [T_f - T_i] \quad (\text{II.11})$$

c) Transformation isotherme :

$$\delta W_{\text{isotherme réversible}} = - \int_i^f p dV \quad (\text{II.12})$$

Pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned} PV &= nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{\text{isotherme réversible}} = - \int_i^f nRT \frac{dV}{V} \\ &\Rightarrow W_{\text{isotherme réversible}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &\Rightarrow W_{\text{isotherme réversible}} = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f} \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

d) Transformation adiabatique :

Dans les d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait :

$$\begin{aligned} PV^\gamma &= P_0 V_0^\gamma \\ TV^{\gamma-1} &= T_0 V_0^{\gamma-1} \\ TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} &= T_0 P_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \end{aligned} \quad (II.18)$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = - \int_i^f P dV \quad P = P_0 V_0^\gamma V^{-\gamma} \quad (II.19)$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = - \int_i^f P_0 V_0^\gamma V^{-\gamma} dV = -P_0 V_0^\gamma \left[\frac{1}{-\gamma+1} V^{-\gamma+1} \right]_i^f \quad (II.20)$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = \frac{-P_0 V_0^\gamma}{-\gamma+1} [V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}] \quad (II.21)$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = \frac{P_0 V_0^\gamma}{\gamma-1} [V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}] = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma-1} \quad (II.22)$$

Où : P_0 et V_0 sont la pression et le volume du gaz à l'état initial

$$\delta Q_{\text{adiabatique}} = 0 \quad (II.23)$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_V \Delta T = Q + W \\ Q &= 0 \Rightarrow W = C_V \Delta T \end{aligned} \quad (II.24)$$

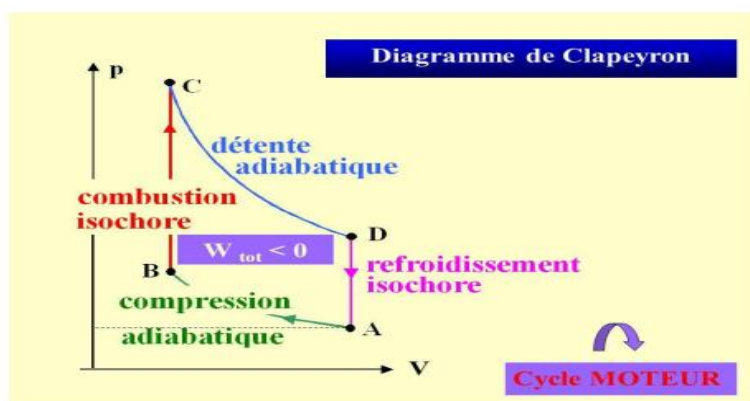
Résumé des lois du premier principe pour différents transformations
Dans le tableau suivant:

Transformation	$P = P(V)$	Equation caractéristique	Transformation	Travail (W)	Chaleur (Q)	Energie (ΔU)	L'enthalpie (ΔH)
Isochore $V = \text{Cte}$		$\frac{P}{T} = \text{Cte}$	Isotherme ($T = \text{Cst}$)	$= nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$ $= nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$	$-W =$ $-nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$	0	0
Isobare $P = \text{Cte}$		$\frac{V}{T} = \text{Cte}$	Isochore ($V = \text{Cst}$)	0	Q_V $= nC_V(T_2 - T_1)$	Q_V $= nC_V(T_2 - T_1)$	Q_P $nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
Isotherme $T = \text{Cte}$		$PV = \text{Cte}$	Isobare ($P = \text{Cst}$)	$P(V_1 - V_2)$	Q_P $nC_P(T_2 - T_1)$	$P(V_1 - V_2)$ $+ nC_P(T_2 - T_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	Q_P $nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
Adiabatique $Q = 0$		$PV^\gamma = \text{Cte}$ $TV^\gamma = \text{Cte}$ $TP^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{Cte}$	Adiabatique ($Q = 0$)	$\frac{1}{\gamma-1}(P_2V_2 - P_1V_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	0	$\frac{1}{\gamma-1}(P_2V_2 - P_1V_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	$nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
			Pour le cycle	$\sum W_i$	$\sum Q_i$ $=$ $-\sum W_i$	0	0

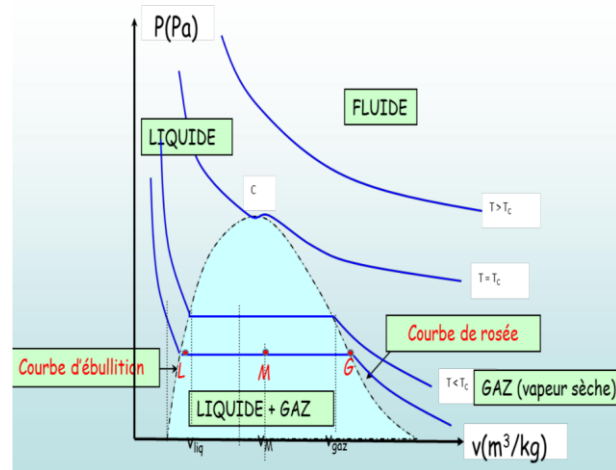
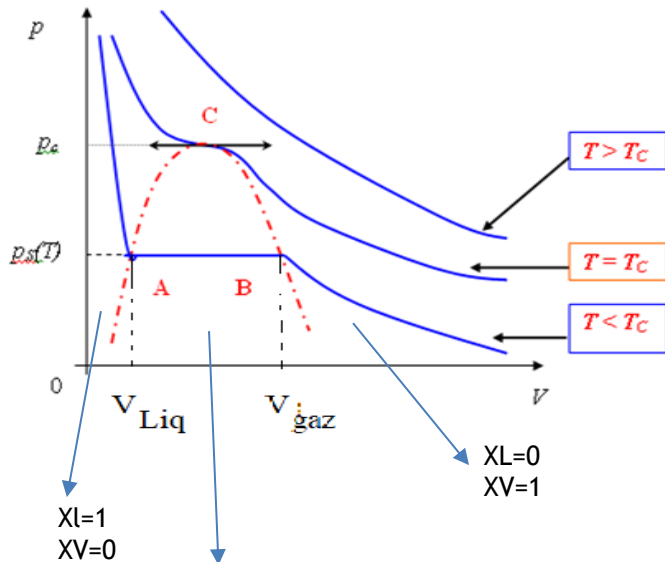
Le rendement du cycle η :

$$\eta = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{\text{reçu}}}$$

- Si $W_{\text{cycle}} > 0$, le système reçoit du travail
- Si $W_{\text{cycle}} < 0$, le système produit du travail (cycle moteur).



Thermodynamique des substances pures



$$X_V = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L}$$

$$X_L = \frac{v_V - v_M}{v_V - v_L} \text{ ou bien } X_L = 1 - X_V$$

X_V : Titre massique liquide

X_G : Titre massique vapeur(gaz)

Exemple d'un d'un gaz réel

Equation de vander waals

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



$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Pour obtenir les coordonnées du point critique (point d'inflexion observé à la température T_c)

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v_m} \right|_{(T_c, P_c, v_{c,m})} = 0$$

&

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial v_m^2} \right|_{(T_c, P_c, v_{c,m})} = 0$$

Après différentiation, on trouve :

$$V_c = 3nb$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR}$$

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

Deuxième principe de la thermodynamique

Pour toute transformation thermodynamique évoluant d'un état initial i à un état final f, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie. Le deuxième principe est un principe d'évolution. Il distingue entre une transformation possible et impossible, réversible ou irréversible.

La fonction d'entropie vérifie l'identité thermodynamique suivante :

$$dU = TdS - PdV$$

$$\Delta S_{\text{ystème}} = S_{\text{échangé}} + S_{\text{généré}}$$

Dans le cas particulier d'un système isolé :

$$S_{\text{échange}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{ystème}} = S_{\text{généré}} \geq 0$$

Dans le cas particulier d'une évolution réversible non isolée :

$$\Delta S_{\text{ystème}} = S_{\text{échangé}}$$

Système fermé :

La variation d'entropie au cours d'une transformation élémentaire quelconque est donnée par :

$$dS_{\text{systeme}} = \frac{\delta Q_{\text{d'échange}}}{T_{\text{d'échange}}} + \delta S_{\text{généré}}$$

→ **La variation d'entropie ΔS** doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de façon **réversible**.

$$\Delta S = \Delta Q / T = S_2 - S_1.$$

Si $\Delta S > 0$: la transformation est irréversible $\Rightarrow$ c'est le désordre.

Si $\Delta S = 0$: la transformation est réversible.

Si $\Delta S < 0$: la transformation est impossible $\Rightarrow$ c'est l'ordre.

a- ΔS en fonction de la température et du volume :

$$U = W + Q \Rightarrow dU = dW + dQ = -PdV + TdS \quad (*)$$

$$(dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS)$$

$$(*) \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (**)$$

$$\text{On a: } PV = nRT \Rightarrow P = nRT / V$$

$$(**) \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_1^2 dS = \int_{T_i}^{T_f} nC_v \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{--- (1)}$$

Application aux procédés réversibles d'un gaz parfait

$$\text{Pour une isotherme : } \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\text{Pour une isochore : } \Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Pour une isobare :

$$\Delta S_{12} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Transformation adiabatique $\Rightarrow$ chaleur absorbée par le système est nulle : $Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{(\text{système})} = \frac{Q}{T} = 0,$$

Le milieu extérieur ne transfère pas $Q \Rightarrow \Delta S_{(\text{milieu extérieur})} = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{(\text{total})} = 0$$

$$\delta Q_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = C^{te}$$

$\rightarrow$ Toute transformation adiabatique réversible est en même temps isentropique.

Les solides et les liquides sont incompressibles $c_p \approx c_v = c$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \implies \Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} / \delta Q = nc dT$$

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T_B} nc \frac{dT}{T} \implies \Delta S = nc \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$\Delta S = \Delta Q / T = S_2 - S_1.$$

Si $\Delta S > 0$: la transformation est irréversible $\Rightarrow$ c'est le désordre.

Si $\Delta S = 0$: la transformation est réversible.

Si $\Delta S < 0$: la transformation est impossible $\Rightarrow$ c'est l'ordre.

Energie libre – Enthalpie libre

$$\boxed{F = U - TS} \quad \text{Energie libre du système.}$$

Variation élémentaire d'énergie libre d'un fluide homogène.

$$\boxed{dF_{(T,P)} = -SdT - PdV}$$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Variation élémentaire d'enthalpie libre d'un fluide homogène

$$\boxed{dG = V.dp - SdT}$$

l'enthalpie libre : Dans le cas d'un mélange gazeux supposé parfait l'enthalpie libre

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + n_i RT \ln P_i$$

L'enthalpie libre total du mélange $G_T^P(tot)$ est donné par :

$$G_T^P(tot) = \sum n_i G_T^P(i)$$

Le potentiel chimique

Pour le **G.P.** :
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (1)$$

Pour le **G.R.** :
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (2)$$

Avec: f et f° en atm , μ et μ° en (J/mole)

$f^\circ \longrightarrow P^\circ$

la fugacité f :

$$f = P \cdot \exp \left[\frac{b}{RT} \cdot (P - P_0) \right]$$

$\frac{f}{P} = \gamma$: Ce rapport constant est appelé par définition coefficient de fugacité noté γ .

➤ Lorsque $\gamma \longrightarrow 1$, le GR tend vers un GP

➤ $\gamma = 1$ pour un GP

Pour un mélange gazeux parfait (GP) : $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln P_i$

Pour un mélange gazeux réel (GR) : $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln f_i$

Or $P_i = x_i \cdot P$

Pour un mélange gazeux réel (G.R) : $\frac{f_i}{P_i} = \gamma_i$

$$\longrightarrow \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i$$

La fugacité du constituant, dépend de la température , de la pression et de la composition globale du mélange,

la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum n_i d\mu_i = -S dT + V dP$$

Si T et P constante

$$\sum n_i d_{T,P} \mu_i = 0$$
