



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

Université A.MIRA BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Technologie



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

2025-2026

# Chapitre III : Concepts fondamentaux de la thermodynamique



1ère année ING TM

Dr HAMADACHE Hassiba

# *Chapitre III: Concepts fondamentaux de la thermodynamique*

*III.1 Premier principe de la thermodynamique*

*III.2 Entropie et deuxième principe*

*III.3 Bilan entropique et irréversibilités*

*III.4 Variation de l'entropie d'un gaz, liquide et solide*

*III.5 Enthalpie libre et équilibre*

*III.6 Fugacité et Potentiel Chimique*

## *III.1. Premier principe de la thermodynamique*

### **1. Énergie interne d'un système et l'énergie du système**

L'énergie totale du système est égale à la somme de son l'énergie interne avec de son énergie mécanique.

$$E_{\text{Mécanique}} = E_{\text{Potential}} + E_{\text{Cinétique}}$$

Quant à l'énergie mécanique d'un système, elle définit comme la somme de son énergie cinétique et de ses énergies potentielles :

$$E_{\text{Mécanique}} = E_{\text{Potential}} + E_{\text{Cinétique}}$$

Pour un système thermodynamique non soumis à des champs de force ( $E_c = 0$  et  $E_p = 0$ ), l'énergie totale se confond avec l'énergie interne.

$$\Delta E_{\text{Total}} = \Delta U$$

## *III.1. Premier principe de la thermodynamique*

### *III.1.2 Énoncé du premier principe*

*Le premier principe de la thermodynamique, énonce que l'énergie ne peut ni être créée ni détruite, mais seulement transformée. C'est-à-dire la quantité totale d'énergie dans un système isolé reste constante.*

*Énoncé du premier principe de la thermodynamique permet de comprendre le comportement des systèmes thermodynamiques et les processus transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail).*

*La variation de l'énergie interne d'un système lors d'une transformation est égale à la somme de la quantité chaleur échangée avec le milieu extérieur et le travail.*

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

### III.1. Premier principe de la thermodynamique

La somme (algébrique) des énergies thermique et mécanique échangées entre un système et le milieu extérieur, au cours d'une transformation quelconque (réversible ou non), est égale à la variation de son énergie interne

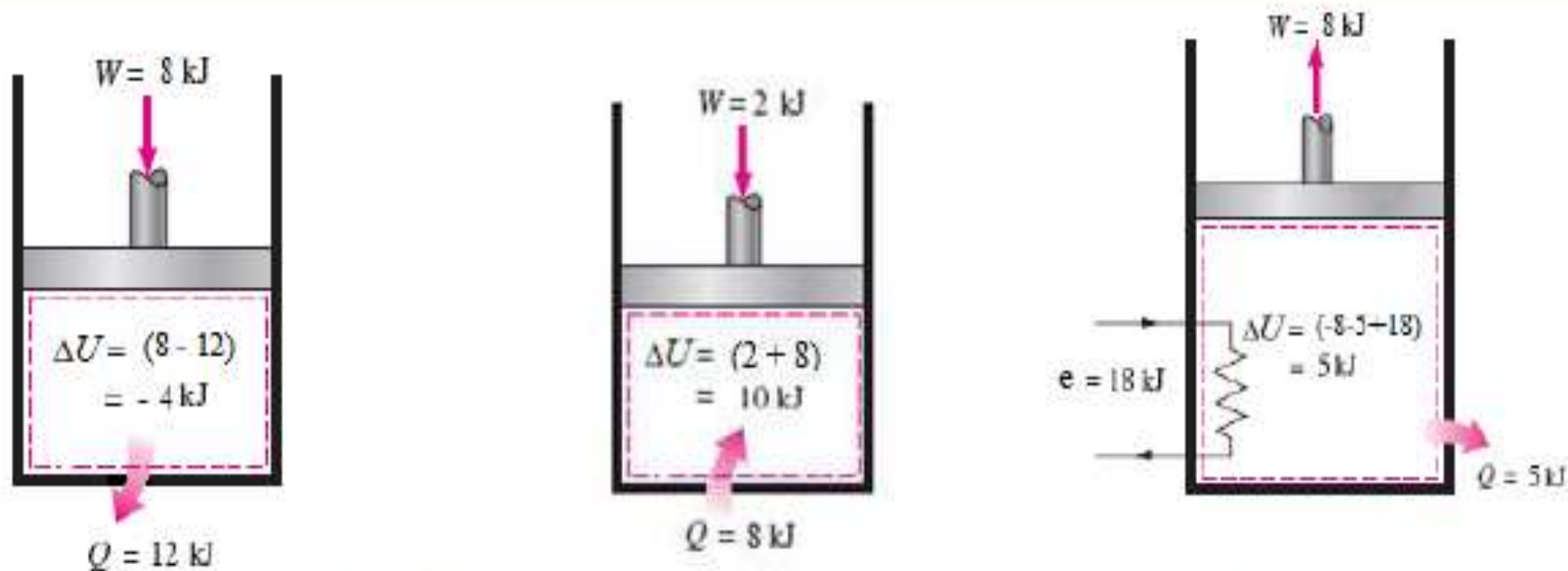


Figure 3.1 : Illustration du premier principe de la thermodynamique

## III.1. Premier principe de la thermodynamique

### ❖ La fonction enthalpie $H$

$$P = \text{cste} \Rightarrow W_{1-2} = -P(V_2 - V_1)$$

$$Q_{1-2} = Q_p$$

Selon le 1<sup>ère</sup> principe de la thermodynamique

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_p$$

$$U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + Q_p$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

Dans le cas où  $Q_p$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final  $\Rightarrow Q_p$  est égale à la variation d'une fonction d'état  $H = U + PV$  appelée **Enthalpie (H)**

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H_{1-2}$$

$$\Delta H_{1-2} = Q_p = \Delta U_{1-2} + P\Delta V$$

## *III.1. Premier principe de la thermodynamique*

### III.1.3 Application du premier principe

#### a. L'énergie interne Aux gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait dépend uniquement de la température  $U=U(T)$ ; sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à volume constant  $Q_V$ .

$$U = Q_V = n C_V \Delta T$$

#### Remarque

$Q_V < 0 \Rightarrow$  Réaction exothermique (le système cède de la chaleur)

$Q_V > 0 \Rightarrow$  réaction endothermique (le système reçoit de la chaleur)

$Q_V = 0 \Rightarrow$  réaction athermique (pas d'échange de chaleur)

## *III.1. Premier principe de la thermodynamique*

### III.1.3 Application du premier principe

#### b. La fonction enthalpie H au gaz parfait

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température, sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante.

A  $T = \text{constante}$  :  $\Delta H = 0$

#### Remarque

$$\Delta H = Q_P = n C_P \Delta T$$

$\Delta H < 0$  : Transformation exothermique.

$\Delta H > 0$  : Transformation endothermique.

$\Delta H = 0$  : Transformation athermique.

## III.1. Premier principe de la thermodynamique

### III.1.3.3 Relation de MAYER

D'après le premier principe de la thermodynamique en combinant avec la loi des gaz parfait on trouve :

$$H = U + PV \text{ Donc } \Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

On remplace  $dH$  et  $dU$  par leur relation, on aura :

$$nC_p dT = nRdT + nC_v dT \Rightarrow n(C_p - C_v) dT = nRdT \Rightarrow R = C_p - C_v$$

On définit aussi le coefficient de Laplace ( $\gamma$ ) comme suit :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Par combinaison de la relation de Mayer et le coefficient  $\gamma$ , on peut exprimer les capacités calorifiques molaires en fonction de  $R$  et  $\gamma$ .

On déduit :

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \text{ et } C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

## *III.1. Premier principe de la thermodynamique*

### III.1.3.4 Application du premier principe

#### a. L'énergie interne aux gaz réels

L'énergie interne d'un gaz réel dépend de la température et aussi du volume à cause des forces intermoléculaires :  $U=U(T,V)$ .

$$dU = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Donc pour le cas d'un gaz réel (Van Der Waals):  $dU = C_V dT + \frac{an^2}{V^2} dV$

Remarque : le terme  $= \frac{an^2}{V^2}$  est l'écart par rapport aux gaz parfaits.

## III.1. Premier principe de la thermodynamique

### III.1.3.2 Application du premier principe

#### b. La fonction enthalpie H aux gaz réels

L'enthalpie d'un gaz réel dépend de la température et de la pression, elle est égale à :  $H = U + PV$

Nous avons  $dH = dU + P dV + V dP$  , on remplace  $dU$  par  $\delta Q + \delta W$  , avec  $\delta W = -P dV$

On aura:

$$dH = (\delta Q - P dV) + P dV + V dP$$

$$dH = \delta Q + V dP$$

$$dH = C_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{Avec } C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

# III.1. Premier principe de la thermodynamique

## II.1.4. Application du 1er principe aux transformations de base pour les gaz parfaits:

### 1-Transformation isochore réversible : (V=Cst dV=0)

➤ **Le travail W:**

Pour une transformation isochore il n'y a pas de changement de volume, donc  $W = -\int P dV = 0 \Rightarrow W_{1-2} = 0$

➤ **La chaleur Q:**

Transformation à volume constante  $\Rightarrow$  la chaleur  $Q = Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$ , Après intégration:  $Q_{1-2} = Q_v = n C_v (T_2 - T_1)$

➤ **L'énergie interne ΔU:**

D'après le premier principe de la thermodynamique on a  $\Delta U = W + Q$  et comme  $W = 0 \Rightarrow \Delta U_{1-2} = Q = n C_v (T_2 - T_1)$

➤ **L'enthalpie ΔH:**

L'enthalpie c'est la chaleur à pression constante  $\Rightarrow \Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ , Après intégration:  $\Delta H_{1-2} = Q_P = n C_P (T_2 - T_1)$



**Remarques:**  $\Delta H_{1-2} = n C_P (T_2 - T_1) = n \frac{\gamma \cdot R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_{1-2} = n \gamma C_v (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_{1-2} = \gamma \Delta U_{1-2}$

$$\text{on a : } C_v = \frac{R}{(\gamma - 1)}, \text{ et } C_P = \frac{\gamma \cdot R}{(\gamma - 1)}$$

# III.1. Premier principe de la thermodynamique

## II.1.4. Application du 1er principe aux transformations de base pour les gaz parfaits:

### 2-Transformation **isobare** réversible : ( $P=Cst$ $dP=0$ )

#### ➤ Le travail W:

Une transformation isobare  $\Rightarrow$  la pression est constante  $P_1=P_2=P$  Alors :  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \Rightarrow W_{1-2} = - P(V_2 - V_1)$

#### ➤ La chaleur Q:

Transformation à Pression constante  $\Rightarrow$  la chaleur  $Q = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ , Après intégration :  $Q_{1-2} = Q_P = n C_P (T_2 - T_1)$

#### ➤ L'énergie interne $\Delta U$ :

D'après le premier principe de la thermodynamique on a  $\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U_{1-2} = - P(V_2 - V_1) + n C_P (T_2 - T_1)$

$$\Delta U_{1-2} = n C_v (T_2 - T_1) \quad (1er \text{ loi de Joule})$$

#### ➤ L'enthalpie $\Delta H$ :

L'enthalpie c'est la chaleur à pression constante  $\Rightarrow \Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ , Après intégration:  $\Delta H_{1-2} = Q_P = n C_P (T_2 - T_1)$

$$\Delta H_{1-2} = \gamma \Delta U_{1-2}$$

# III.1. Premier principe de la thermodynamique

## II.1.4. Application du 1er principe aux transformations de base pour les gaz parfaits:

### 2-Transformation **isotherme** réversible : ( $T=Cst$ $dT=0$ )

#### ➤ Le travail W:

Une transformation isotherme  $\Rightarrow T_1=T_2=T$  et on a:  $P = \frac{nRT}{V}$ , Alors :  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

#### ➤ L'énergie interne $\Delta U$ :

Après intégration :

$$W_{1-2} = - nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = - nRT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T \text{ (1er loi de Joule)} \Rightarrow \Delta U_{1-2} = 0 \text{ (car } T=cst \Rightarrow \Delta T=0)$$

#### ➤ L'enthalpie $\Delta H$ :

$$\Delta H = n C_p \Delta T \text{ (2ème loi de Joule)} \Rightarrow \Delta H_{1-2} = 0 \text{ (car } \Delta T=0)$$

#### ➤ La chaleur Q:

D'après le premier principe de la thermodynamique on a  $\Delta U=W+Q \Rightarrow Q = -W$  (car  $\Delta U = 0$ )

$$\text{donc : } Q_{1-2} = -W_{1-2}$$

## III.1. Premier principe de la thermodynamique

### II.1.4.1. Application du 1er principe aux transformations de base pour les gaz parfaits:

#### 2-Transformation **adiabatique** réversible : ( $Q=0$ )

##### ➤ La chaleur Q:

Cette transformation se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur donc :  $Q_{1-2} = 0$

##### ➤ Le travail W:

D'après la relation du travail on a :  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$  et on a :  $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = cst \Rightarrow P = \frac{cst}{V^\gamma}$

$$\Rightarrow W = -cste \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}, \text{ Après intégration : } W_{1-2} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{(\gamma-1)}$$

##### ➤ L'énergie interne ΔU:

D'après le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique:  $\Delta U = W + Q$  et comme  $Q = 0 \Rightarrow \Delta U_{1-2} = W_{1-2} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{(\gamma-1)}$

##### ➤ L'enthalpie ΔH:

$$\Delta U_{1-2} = n C_v (T_2 - T_1) \text{ (1er loi de Joule)}$$

L'enthalpie c'est la chaleur à pression constante  $\Rightarrow \Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ , Après intégration:  $\Delta H_{1-2} = n C_P (T_2 - T_1)$

$$\Delta H_{1-2} = \gamma \Delta U_{1-2}$$

### **III.1. Premier principe de la thermodynamique**

Résumé des lois principales des différents gardeurs à savoir le travail, la chaleur, l'énergie interne et l'enthalpie serons pour chaque transformation sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau III.1 :** Résumé des lois du premier principe pour différents transformations (gaz parfait)

Transformation	Travail (W)	Chaleur (Q)	Energie ( $\Delta U$ )	L'enthalpie ( $\Delta H$ )
<i>Isotherme</i> (T=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
<i>Isochore</i> (V=Cst)	0	$Q_V$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	$Q_V$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	$Q_P$ $nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
<i>Isobare</i> (P=Cst)	$P(V_1 - V_2)$	$Q_P$ $nC_P(T_2 - T_1)$	$P(V_1 - V_2)$ $+ nC_P(T_2 - T_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	$Q_P$ $nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
<i>Adiabatique</i> (Q=0)	$\frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	0	$\frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$ $= nC_V(T_2 - T_1)$	$nC_P(T_2 - T_1)$ $= \gamma \Delta U$
<i>Pour le cycle</i>	$\sum W_i$	$\sum Q_i$ $=$ $-\sum W_i$	0	0

# III.1. Premier principe de la thermodynamique

## II.1.4. 2. Application du 1er principe aux transformations de base pour gaz Réel (Van Der Waals)

### 1-Transformation **isochore** réversible : ( $V=Cst$ $dV=0$ )

#### ➤ Le travail W:

Pour une transformation isochore il n'y a pas de changement de volume  $\Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \Rightarrow$  **W=0**

#### ➤ L'énergie interne ΔU:

Pour un GR de Van Der Waals:  $U = C_V T - \frac{an^2}{V}$ , Donc :  $\Delta U = U_2 - U_1 = (C_V T_2 - \frac{an^2}{V_2}) - (C_V T_1 - \frac{an^2}{V_1})$

Comme le volume est constant alors  $V_1 = V_2$ , donc:  **$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$**

#### ➤ La chaleur Q:

$\Delta U = W + Q$  et comme  $W = 0 \Rightarrow$   **$Q = \Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$**

#### ➤ L'enthalpie ΔH:

On sait que :  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow$   **$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$**

# III.1. Premier principe de la thermodynamique

## II.1.4.2. Application du 1er principe aux transformations de base pour gaz Réel (Van Der Waals)

### 1-Transformation **isobare** réversible : ( $P=Cst$ $dP=0$ )

#### ➤ Le travail W:

Une transformation isobare  $\Rightarrow$  la pression est constante  $P_1=P_2=P$  Alors :  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \Rightarrow \boxed{W = - P(V_2 - V_1)}$

#### ➤ L'énergie interne $\Delta U$ :

Pour un GR de Van Der Waals:  $\Delta U = U_2 - U_1 = (C_V T_2 - \frac{an^2}{V_2}) - (C_V T_1 - \frac{an^2}{V_1}) \Rightarrow \boxed{\Delta U = C_V (T_2 - T_1) - an^2 (\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1})}$

#### ➤ L'enthalpie $\Delta H$ :

On sait que :  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \boxed{\Delta H = [C_V (T_2 - T_1) + an^2 (\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2})] + [P_2 V_2 - P_1 V_1]}$

#### ➤ La chaleur Q:

Une transformation isobare  $\Rightarrow \boxed{Q = Q_P = \Delta H}$

# III.1. Premier principe de la thermodynamique

## II.1.4. 2. Application du 1er principe aux transformations de base pour gaz Réel (Van Der Waals)

### 1-Transformation **isotherme** réversible : ( $T=Cst$ $dT=0$ )

#### ➤ Le travail W:

Une transformation isotherme  $\Rightarrow T_1=T_2=T$  et on a:  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ , Alors :  $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} (\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}) dV$

Après intégration:  $W = - RT \ln \left( \frac{V_2-b}{V_1-b} \right) + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$

#### ➤ L'énergie interne $\Delta U$ :

Pour un GR de Van Der Waals:  $\Delta U = U_2 - U_1 = (\cancel{C_V T_2} - \frac{a}{V_2}) - (\cancel{C_V T_1} - \frac{a}{V_1})$  (car  $T=Cst$ )  $\Rightarrow \Delta U = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$

#### ➤ La chaleur Q:

Une transformation isobare  $\Rightarrow Q = \Delta U - W \Rightarrow Q = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + RT \ln \left( \frac{V_2-b}{V_1-b} \right) - a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \Rightarrow Q = RT \ln \left( \frac{V_2-b}{V_1-b} \right)$

#### ➤ L'enthalpie $\Delta H$ :

On sait que :  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta H = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + [P_2 V_2 - P_1 V_1]$

# III.1. Premier principe de la thermodynamique

## II.1.4. 2. Application du 1er principe aux transformations de base pour gaz Réel (Van Der Waals)

### 1-Transformation **adiabatique** réversible : ( $Q=0$ )

#### ➤ La chaleur Q:

Pas d'échange de chaleur  $\Rightarrow$   $Q = 0$

#### ➤ L'énergie interne $\Delta U$ :

Pour un GR de Van Der Waals:  $\Delta U = U_2 - U_1 = (C_V T_2 - \frac{an^2}{V_2}) - (C_V T_1 - \frac{an^2}{V_1}) \Rightarrow \Delta U = C_V (T_2 - T_1) - a (\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1})$

#### ➤ Le travail W:

$\Delta U = W + Q$  et comme  $Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U = C_V (T_2 - T_1) - a (\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1})$

#### ➤ L'enthalpie $\Delta H$ :

On sait que :  $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta H = C_V (T_2 - T_1) - a (\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}) + [P_2 V_2 - P_1 V_1]$

## *III.1. Premier principe de la thermodynamique*

### II.1.4. 2. Application du 1er principe aux transformations de base pour gaz Réel (Van Der Waals)

**Tableau III.2:** Résumé des lois du premier principe pour différents transformations pour un gaz réel (V.D.W)

Transformation	Travail (W)	Chaleur (Q)	Energie interne( $\Delta U$ )	Enthalpie ( $\Delta H$ )
<b>isochore</b>	$W=0$	$Q = \Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$	$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$	$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$
<b>isobare</b>	$W = - P(V_2 - V_1)$	$Q = Q_p = \Delta H$	$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) - a n^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$	$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$
<b>isotherme</b>	$W = -RT \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$	$Q = RT \ln \left( \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$	$\Delta U = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$	$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$
<b>adiabatique</b>	$W = \Delta U$	$Q = 0$	$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$	$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$

## *III.1 Premier principe de la thermodynamique*

### III.1.4 3 Transformation cyclique

L'application du premier principe de la thermodynamique, nous permet d'écrire :

$$Q_{cycle} + W_{cycle} = \Delta U_{cycle} = U_{final} - U_{initial}$$

Étant donné que dans un cycle, l'état initial est confondu à l'état final et que  $U$  est une fonction d'état  $\Rightarrow U_{final} = U_{initial} \Rightarrow$

$$Q_{cycle} + W_{cycle} = 0 \Rightarrow Q_{cycle} = -W_{cycle}$$

### III.1.4 4 Système isolé ( $Q = 0$ et $W = 0$ )

Ici ni la chaleur ni le travail peuvent traverser les frontières du système, donc :

$$0 + 0 = \Delta U \Rightarrow U = Cste$$

## II.1 Premier principe de la thermodynamique

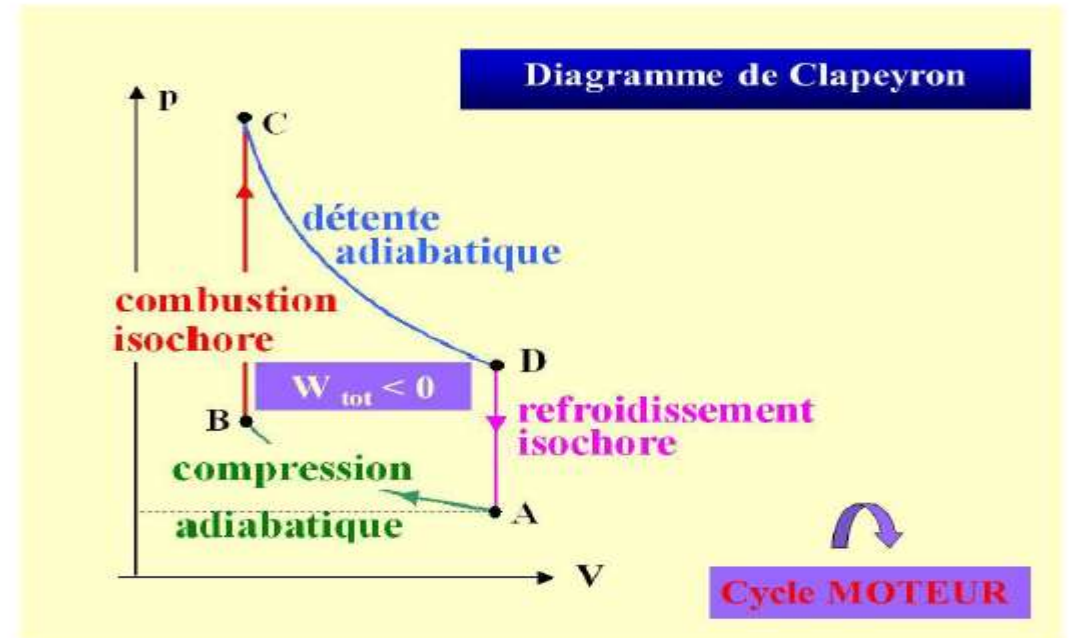
### III.1.5 Le diagramme de Clapeyron ou diagramme PV

C'est la représentation graphique de la pression  $P$  d'un système thermodynamique en fonction de son volume  $V$  pour suivre l'évolution d'une transformation. L'étude de ces diagrammes permet une approche quantitative du comportement d'une machine : si une série de transformations forme un cycle thermodynamique, le sens de parcours du cycle dans le diagramme de Clapeyron correspond au signe du travail reçu par le système :

- ✓ Si le parcours est effectué dans le sens horaire, le travail reçu est négatif (cycle moteur)
- ✓ Si le parcours est trigonométrique, le travail reçu est positif (cycle est récepteur).

#### ❖ Le rendement du cycle $\eta$

Le rendement d'un système thermodynamique est le rapport de la puissance mécanique restituée  $\eta$  (qui représente le travail du cycle en valeur absolue) à la puissance thermique fournie par le carburant (la chaleur reçue).



$$\eta = \frac{|w_{Cycle}|}{Q_{Recue}}$$

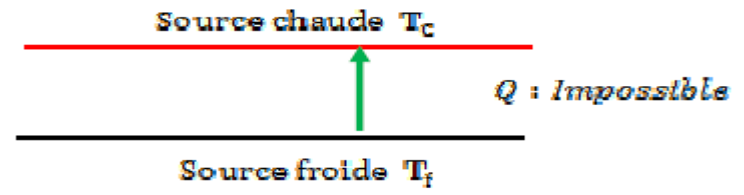
## **Insuffisance du 1er principe de la thermodynamique**

- ✓ *Le premier principe de la thermodynamique se contente d'affirmer la conservation de l'énergie, sans imposer de condition sur le sens ou la faisabilité réelle des transformations.*
- ✓ *Pourtant, de nombreux processus respectant cette conservation (comme le transfert spontané de chaleur d'un corps froid vers un corps chaud) ne sont jamais observés dans la nature.*
- ✓ *Cette insuffisance a conduit à l'introduction d'une nouvelle fonction d'état, l'entropie, et à l'énoncé du deuxième principe, qui précise que toute transformation réelle s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale.*
- ✓ *Le deuxième principe complète donc le premier en définissant une flèche du temps et en distinguant les transformations possibles de celles qui sont impossibles malgré le respect du bilan énergétique.*

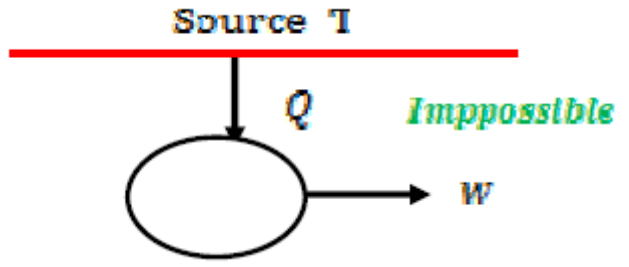
# III.2 Entropie et deuxième principe

## III.2.1 Enonces historiques du deuxième principe

✓ **Enonce de Clausius** : Une quantité de chaleur ne peut jamais être transformée spontanément d'une source froide vers une source chaude.

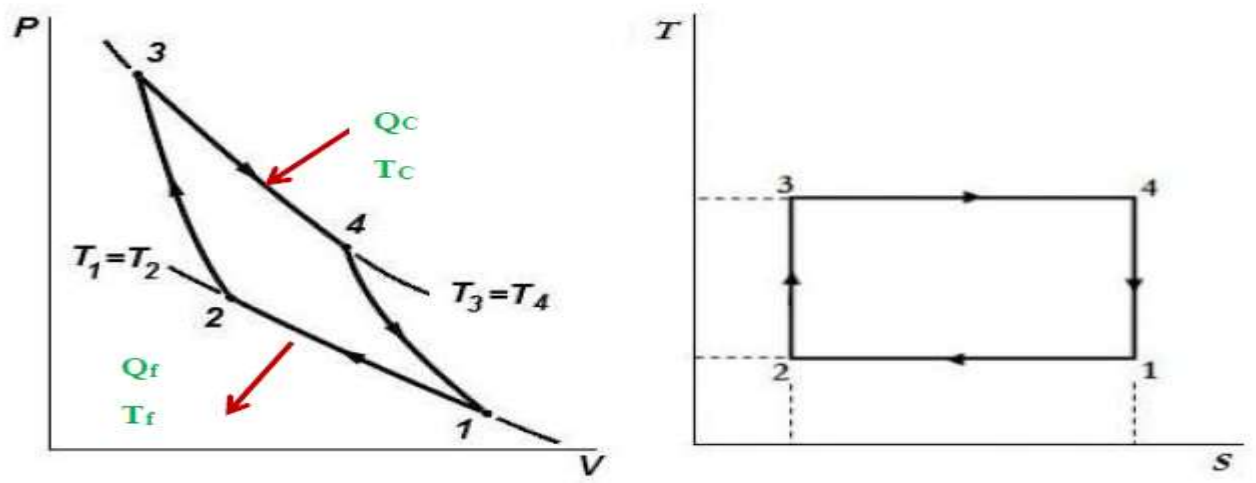


✓ **Enonce de Kelvin** : il est impossible de prélever une quantité de chaleur  $Q$  d'une source d'énergie et de la transformer entièrement en travail.



**III.2.2 Cycle de Carnot** : est un cycle idéal, constitué de quatre transformations (**2 isothermes et 2 adiabatiques**)

- (1)→(2) : Compression isotherme réversible  
Avec  $T_1=T_2=T_f$  (température de la source froide)
  - (2)→(3) : Compression adiabatique réversible
  - (3)→(4) : Détente isotherme réversible  
Avec  $T_3=T_4=T_c$  (température de la source chaude)
  - (4)→(1) : Détente adiabatique réversible
- $Q_c$  : Quantité de chaleur reçue par le cycle  
 $Q_f$  : Quantité de chaleur cédée par le cycle



**Remarque:**

- Le cycle de Carnot est un cycle moteur (un cycle qui fournit du travail).
- Le rendement de cycle de Carnot ne dépend que de la température de la source froide et de la température de la source chaude.

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

- Son rendement (pour un moteur) est :

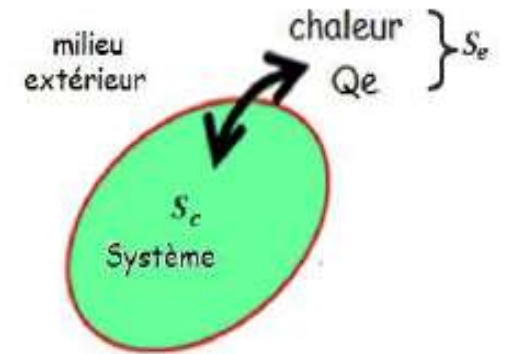
### III.2 1. L'entropie :

L'entropie mesure le désordre microscopique d'un système : un état est d'autant plus désordonné (et plus probable) qu'il peut être réalisé par un grand nombre de configurations microscopiques différentes. Elle augmente donc naturellement lors des transformations spontanées, conformément au deuxième principe de la thermodynamique.

### III.2 2 Énoncé du second Principe de la thermodynamique

Le second principe postule l'existence d'une fonction d'état extensive appelée entropie  $S$ . Pour un système fermé évoluant entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie  $\Delta S$  du système s'écrit :

$$\Delta S (j.K^{-1}) = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$



$S_{\text{créée}} (S_c)$ : entropie créée dans le système à cause des irréversibilités qui s'y produisent.  $S_c \geq 0$

$$S_c \begin{cases} > 0 \Rightarrow \text{Transformation irréversible} \\ = 0 \Rightarrow \text{Transformation réversible} \\ < 0 \Rightarrow \text{impossible} \end{cases}$$

$S_{\text{échangée}} (S_e)$ : entropie échangée entre le système et le milieu extérieur, due aux échanges de chaleur entre eux.

$$S_e = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_e}{T} \begin{cases} > 0 \Rightarrow \text{échauffement du système} \\ < 0 \Rightarrow \text{refroidissement du système} \\ = 0 \Rightarrow \text{système adiabatique} \end{cases}$$

## III.2 Entropie et deuxième principe

### III.2.3 Equation d'état de la thermodynamique d'un gaz:

III.2.3.1 Transformation réversible: En combinant le **premier** et le **second principe** pour une **transformation réversible** d'un système (considéré comme un gaz).

#### a. Energie interne U:

❖ Premier et le second principe pour une transformation réversible

$$dU = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} \quad , \text{ Avec } \delta W_{\text{rév}} = -P dV \quad \text{Donc} \quad dU = \delta Q_{\text{rév}} - P dV$$

❖ Premier et le second principe pour une transformation réversible

$$\delta Q_{\text{rév}} = T dS$$

❖ Combinaison des deux principes

En remplaçant  $\delta Q_{\text{rév}}$  dans l'équation du premier principe :

$$\boxed{dU = T dS - P dV} \quad (1)$$

#### b. Enthalpie H:

$$H = U + PV \quad \text{Donc} \quad dH = dU + P dV + V dP \quad (2)$$

En remplaçant (1) dans (2) :

$$dH = (T dS - \cancel{P dV}) + \cancel{P dV} + V dP$$

$$\boxed{dH = T dS + V dP}$$

## III.3 Bilan entropique et irréversibilités

### III.3 Bilan entropique et irréversibilités

#### III.3.1 Transformation réversible:

##### a. Différentielle de l'entropie (à partir de l'énergie interne dU):

L'équation  $dU = T dS - P dV$  relie les variations de **trois fonctions d'état** :

$U(T, V)$ ,  $S(T, V)$  ou  $S(T, P)$ , etc. Elle peut être transformée en **équation d'état** si on exprime  $P, T, V, S$  par des dérivées partielles.

- **En divisant par  $dV$  à température constante:**  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

En utilisant les relation **Maxwell**, permettent d'écrire  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ , alors  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

#### ✓ Cas gaz parfait

Nous avons :  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , alors  $T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = 0$ , donc  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T}$

L'équation des gaz parfait est:  $PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$  (1)

Nous avons : Du  $dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$  (2), on remplace  $dU$  gaz parfait:  $dU = C_v dT$  et (1) dans (2), on

aura:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

## III.3 Bilan entropique et irréversibilités

### III.3 Bilan entropique et irréversibilités

#### III.3.1 Transformation réversible:

##### a. Différentielle de l'entropie (à partir de l'énergie interne dU):

##### ✓ Cas gaz réel

$dU = T dS - P dV$  En divisant par  $dV$  à  $T=Cst$ :  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

En utilisant les relation Maxwell, permettent d'écrire  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  Donc  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$  (1)

L'énergie premier principe des gaz réels est :  $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$  (2)

L'énergie deuxième principe des gaz réels est:  $dU = T dS - P dV$  , ce qui implique  $dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$  (3)

On remplaçant (1) et (2) dans (3), on aura:  $dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$

On remplaçant (1) et (2) , on aura :  $dU = C_V dT + \left( T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right) dV$

## III.3 Bilan entropique et irréversibilités

### III.3 Bilan entropique et irréversibilités

#### III.3.1 Transformation réversible:

##### b. Différentielle de l'entropie (à partir de l'enthalpie dH):

À partir de la combinaison des deux principes  $dH = T dS + V dP$ , ce qui implique  $dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$  (1)

##### ✓ Cas gaz parfait

$dH = C_P dT$  (H ne dépend que de T) Eq GP est  $PV=nRT$ , ce qui implique  $V = \frac{nRT}{P}$ , on remplaçant dans (1)

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

Sous forme intégrée entre  $(T_1, P_1)$  et  $(T_2, P_2)$  avec  $C_P$  constant):

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

##### ✓ Cas gaz réel

Pour un gaz réel.  $H(T, P)$  dépend de T et de P (effet de pression):  $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P(T, P)$  (capacité calorifique à pression constante)

En utilisant les relation **Maxwell**, permettent d'écrire  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

**Donc:**  $dH = C_P dT + \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$  (2) dans (1):

$$dS = \frac{C_P(T, P)}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

## III.3.1. Variation de l'entropie pour une transformation Irréversible:

➤ Contrairement au cas réversible :  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

On introduit la **création d'entropie** :  $dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{créée}$  avec  $dS_{créée} > 0$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = \int \frac{\delta Q_{irr}}{T} + S_{créée}} \quad \Delta S(j.K^{-1}) = S_{échangée} + S_{crée}$$

Pour une transformation irréversible :  $\Delta S_{univers} > 0$  (Univers = système + extérieur)

### ❖ Origine de l'irréversibilité :

- ✓ Dissipation d'énergie (frottements, viscosité, résistance électrique)
- ✓ Transfert de chaleur à travers une différence de température finie
- ✓ Mélange de substances différentes (diffusion, réactions chimiques)
- ✓ Détente brutale (dans le vide) – détente de Joule

## III.3.2. Variation de l'entropie d'un gaz, liquide et solide:

### (a) Variation de l'entropie d'un gaz parfait:

Nous avons pour une transformation réversible infinitésimale:  $dS_{rév} = \delta S_e = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$

En combinant cette expression avec le premier principe de la thermodynamique et en intégrant nous avons trouvé:

$$\Delta S_{1-2} = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{Ou alors:} \quad \Delta S_{1-2} = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

### (b) Variation de l'entropie d'un gaz réel

La variation de l'entropie d'un gaz réel, entre deux états (1) et (2), peut être calculé par la loi des états correspondants:

$$\Delta \bar{S}_{G,réel} = \Delta \bar{S}_{G,parfait} - R(Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad [kJ/K.kmol]$$

$$\text{avec : } \Delta \bar{S}_{G,parfait} = \Delta \bar{S}^* = \bar{c}_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1)$$

$Z_{s_1}, Z_{s_2}$  : facteurs d'écart entropique en (1) et (2), donnés par la loi des états correspondants.

## III.3.4. Variation de l'entropie d'un gaz, liquide et solide:

### (c) Variation de l'entropie de liquide et solide:

Comme le volume des liquides et solides (phases condensées) varie très peu avec la variation de la pression (incompressible), la variation de l'entropie se limite à l'expression suivante :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$\delta Q_{\text{rev}} = dH$  (transformation lente, sans travail autre que pression)

Or,  $dH = C_p dT$  pour une transformation isobare.

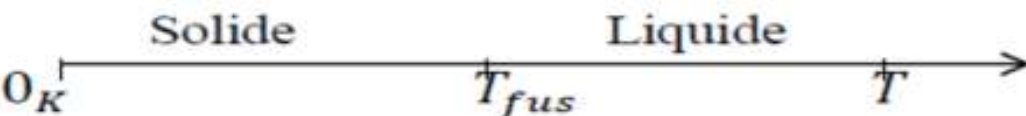
Comme pour les phases condensées  $C_p = C_v$  on obtient alors

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

❖ Variation d'entropie Entre deux températures  $T_1$  et  $T_2$ : 
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT$$

❖ Variation de l'entropie à une température  $T$  avec changement d'état physique:

Pour calculer l'entropie d'un système entre deux températures avec changement d'état physique, solide-liquide on utilise la relation suivante :



$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{p(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^T nC_{p(l)} \frac{dT}{T}$$

## III.5 Enthalpie libre et équilibre

### III.5.1 Enthalpie libre ou fonction de Gibbs

Le second principe permet de prévoir le sens d'une transformation en calculant l'entropie de l'**univers** (système + milieu extérieur), mais dans la pratique, calculer  $\Delta S_{\text{univers}}$  est **difficile** car il faut connaître les variations du **milieu extérieur**, souvent inaccessibles. Alors, on introduit une **nouvelle fonction d'état** qui permet de prédire le sens d'une transformation **sans** avoir besoin d'information sur le milieu extérieur. Cette fonction est l'**enthalpie libre** (ou **fonction de Gibbs**) utilisée à pression constante, noté  $G$ , et l'énergie libre de Helmholtz, utilisée à volume constant, noté  $F$ . Dans ces expressions, l'entropie  $S$  joue un rôle central, car elle traduit le degré de désordre du système et intervient dans la prédiction du sens d'évolution des réactions. Ainsi, les énergies libres constituent des outils indispensables pour comprendre l'équilibre et la spontanéité des transformations.

❖ Pour un système thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{Créée}} \quad \text{avec } \delta S_{\text{créée}} \geq 0$$

$$dU = TdS - PdV - T\delta S_{\text{créée}}$$

$$\text{On pose } dF = dU - TdS \Rightarrow dF = -SdT - PdV$$

$$dF = -T\delta S_{\text{créée}} \leq 0$$

T et V constantes

$F$ : Energie libre d'Helmoltz

### III.5.1 Enthalpie libre ou fonction de Gibbs

## III.5 Enthalpie libre et équilibre

fonction est l'*enthalpie libre* (ou *fonction de Gibbs*), notée  $G$  et qui est définie :

$$G = H - TS \quad \text{ou encore} \quad \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) ; \quad [kJ]$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S - \cancel{S\Delta T} = \Delta H - T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

✓ La condition pour prédire la nature d'une transformation (à  $T$  et  $P$  constants) :

$\Delta G < 0$  → transformation **spontanée** (irréversible)

$\Delta G = 0$  → **équilibre** (transformation réversible)

$\Delta G > 0$  → transformation **impossible** dans le sens considéré (non spontanée)

## III.5 Enthalpie libre et équilibre

### III.5.2 Effet de T et P sur l'enthalpie libre:

Par définition de l'énergie de Gibbs est:  $G = H - TS$

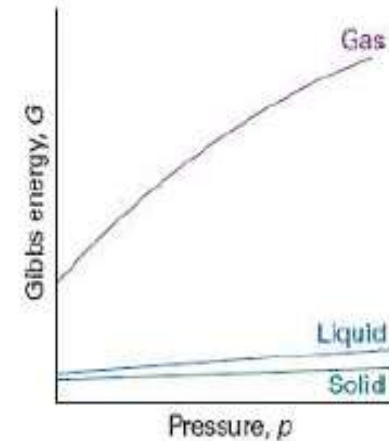
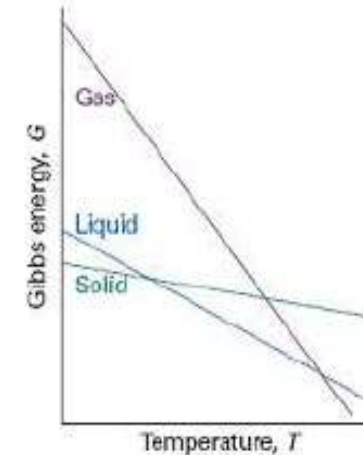
La différentielle de G est:  $dG = dH - T dS - S dT$  Avec  $H = U + PV \Rightarrow dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$

$$\text{Avec } dU = T dS - P dV \Rightarrow \boxed{dG = V dP - S dT} \quad (1)$$

G est une fonction d'état qui dépend naturellement de la pression P et de la température T.

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \text{ En comparant avec (1) on identifie :}$$

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



Donc cette relation nous permet d'écrire:

- ✓ À pression constante, augmenter T fait diminuer G (car  $S > 0$ ), et cette baisse est plus forte pour les gaz que pour les liquides et les solides.
- ✓ À température constante, augmenter P fait augmenter G (car  $V > 0$ ), mais cet effet est très faible pour les liquides et solides (peu compressibles).

**C-à-d : G augmente avec P et diminue**

## III.5 Enthalpie libre et équilibre

### III.5.3 Variation de l'enthalpie libre

#### a. Cas de transformation d'un gaz parfait

Considérons la transformation d'un gaz parfait ( $PV=nRT$ ) isotherme ( $dT=0$ ), d'une pression initiale  $P_1$  à une pression finale  $P_2$ .

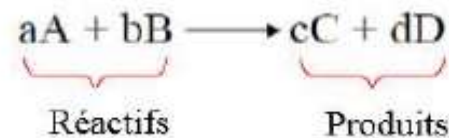
$$dG = VdP - SdT \Rightarrow \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si nous supposons que la pression initiale ( $P_1$ ) correspond à la pression standard  $P^0 = 1\text{bar}$ , alors :

$$\Delta G = G_{T,P_2} - G_T^0 = nRT \ln P_2, \text{ alors de façon plus générale, on écrit : } G_{T,P} = G_T^0 + nRT \ln P$$

#### b. Cas de réaction chimique

Pour une réaction chimique, le calcul  $\Delta G$  est très important car il permet de prédire le sens de la réaction :



$$\Delta G^0 = (c\Delta G_{f,c}^0 + d\Delta G_{f,d}^0) - (a\Delta G_{f,a}^0 + b\Delta G_{f,b}^0)$$

$\Delta G_f^0$ ,  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta S^0$  : désignent l'enthalpie libre standard de formation, l'enthalpie standard de formation et l'entropie absolue standard (ces valeurs sont généralement données dans des tableaux).

## III.6 Différentielles des grandeurs d'état

### III.6 Differentials des grandeurs d'état

Les expressions différentielles des fonctions d'états que nous avons étudiés jusqu'ici prennent les formes suivantes pour une transformation élémentaires réversible :

$$dU = \delta Q + \delta W = -pdV + TdS$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

$$dH = d(U + PV) = VdP + TdS$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$dF = d(U - TS) = -PdV - SdT$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

$$dG = d(H - TS) = VdP - SdT$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

## III.6 Différentielles des grandeurs d'état

### III.6.1 Cas de variable d'état compositionnelle dans un système ouvert

Dans un système ouvert à plusieurs constituants les échanges s'effectuent avec le milieu extérieur. On peut donc introduire ou extraire un constituant quelconque. La composition chimique peut donc varier par extraction ou ajout d'un ou plusieurs constituants. La définition d'un système nécessite donc l'introduction d'une nouvelle variable d'état liée à la composition chimique (nombre de mole de chaque constituant).

#### *a) Dans le cas d'un système se présentant sous une seule phase*

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

**Les variables (T, P,  $\mu$ ) sont intensives Les variables (S, V,  $n_i$ ) sont extensives**

## III.6 Différentielles des grandeurs d'état

*b) Dans le cas d'un système se présentant sous plusieurs constituants*

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

**Les variables  $(T, P, \mu_i)$  sont intensives Les variables  $(S, V, n_i)$  sont extensives**

$$\text{On constate que : } \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_J} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_J} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_J} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_J}$$

## III.7 Fugacité et Potentiel Chimique

### III.7.1. Potentielle chimique

Dans un **système ouvert** (échange de matière), le nombre de moles  $n$  devient une variable indépendante qui influence les fonctions d'état, notamment  $G$ . La différentielle totale de l'enthalpie libre d'un tel système doit donc inclure un terme supplémentaire lié à la variation de matière:

$$dG(T, P, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} dn$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} = \mu \quad \Rightarrow \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$$

❖ **Le potentiel chimique** ( $\mu_i$ ) (J/k mol) est l'enthalpie libre molaire partielle; il varie avec  $T$  et  $P$  comme  $G$  :  $\mu_i$  diminue quand  $T$  augmente et augmente quand  $P$  augmente.

#### ❖ Identité d'Euler

Par théorème d'Euler :  $G = \sum_i n_i \mu_i$  Conséquence : Dans un mélange idéal,  $\mu_i = G_m^i$  (énergie libre molaire du pur).

#### ❖ Relation de Gibbs-Duhem

La différentielle de  $G$  donne  $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$  (1)

Puisque  $G = \sum_i n_i \mu_i$  (théorème d'Euler), sa différentielle est aussi:  $dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$  (2)

## III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

## III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

### III.7 Potentiel Chimique et fugacité

#### III.7.1. Potentielle chimique

##### ❖ Relation de Gibbs-Duhem

La différentielle de  $G$  donne  $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$  (1)

Puisque  $G = \sum_i n_i \mu_i$  (theoreme d'Euler), sa différentielle est aussi:  $dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$  (2)

$$(1)=(2) : \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{Donc : } \sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad \text{Ou : } SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

À  $T, P$  constants, égalisant les deux formes, la **relation de Gibbs-Duhem** s'obtient :  $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ , ou

en fractions molaires  $x_i = \frac{n_i}{n}$  :  $\sum_i x_i d\mu_i = 0$

##### III.7.1.1 Potentielle chimique pour un corps pur:

❖ Pour un corps pur, le potentiel chimique  $\mu$  est égal à l'enthalpie libre molaire  $G_m$ :

$$\mu = G_m = \frac{G}{n} \quad , \text{ sa différentielle } d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

(  $S_m = \frac{S}{n}$  est l'entropie molaire

$V_m = \frac{V}{n}$  est le volume molaire

## III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

### III.7 Potentiel Chimique et fugacité

#### III.7.1.2 Potentielle chimique pour un gaz parfait

Le volume molaire d'un gaz parfait:  $V_m = \frac{RT}{P}$

La différentielle du potentiel chimique:  $d\mu = V_m dP - S_m dT.$

À *température constante* ( $dT = 0$ )  $d\mu = V_m dP = \frac{RT}{P} dP$  (1)

En intégrant la relation (1) entre une pression de référence  $P_0$  et une pression  $P$  :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

## III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

### III.7 Potentiel Chimique et fugacité

#### III.7.2 Fugacité

La fugacité est une grandeur thermodynamique qui remplace la pression pour décrire le comportement réel d'un composant, notamment dans les mélanges. Elle mesure la tendance d'un constituant à passer d'une phase à l'autre et s'exprime comme une pression corrigée par un coefficient de fugacité ( $\phi$ ), qui traduit l'écart par rapport au gaz parfait :

$$\begin{array}{l} \text{Gaz pur} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Réel :} & f = P \cdot \phi(P, T) \quad \Rightarrow \phi \neq 1 \\ \text{Parfait :} & f^{GP} = P \quad \Rightarrow \phi^{GP} = 1 \end{array} \right. \\ \\ \text{Mélange} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Réel :} & f_i = P_i \cdot \phi_i(T, P, y_i) \quad \Rightarrow \phi_i \neq 1 \\ \text{Parfait* :} & f_i^{GP} = P_i \quad \Rightarrow \phi_i^{GP} = 1 \end{array} \right. \end{array}$$

$P_i$  = Pression partielle d'un gaz parfait dans un mélange ( $p_i = x_i P$ )

## III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

### III.7 Potentiel Chimique et fugacité

#### III.7.2 Fugacité

##### ❖ *Gaz Réel (GR) : Introduction de la fugacité*

• L'écart à l'idéalité, par rapport au gaz parfait (G.P.) peut être décrit en introduisant une nouvelle grandeur **f**, nommée la fugacité qui représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait.

- La fugacité est telle que le potentiel chimique du gaz réel (G.R.) s'exprime par la même expression que le gaz parfait en remplaçant simplement la pression par la fugacité.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{f_i}{f^\circ} \right) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{f_i}{P^\circ} \right)$$

##### ❖ *Différence entre le potentiel chimique d'un gaz parfait et un gaz réel:*

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^*(T) = \left( \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{f_i}{f^\circ} \right) \right) - \left( \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right) \right)$$

Donc, si  $P \rightarrow P_0$ , alors  $\mu(T, P) \rightarrow \mu^\circ(T, P_0)$  et  $\varphi = f.P$ , on obtient donc:

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^*(T) = RT \ln \left( \frac{f_i}{P_i} \right) = RT \ln(\varphi)$$

## III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

### III.7 Potentiel Chimique et fugacité

#### III.7.2 Fugacité

❖ *Différence entre le potentiel chimique d'un gaz parfait et un gaz réel:*

D'autre part, lorsqu'une transformation se déroule à température constante :

$$d\mu = V dP \text{ et } d\mu^* = V^* dP \quad \text{Donc : } d(\mu - \mu^*) = (V - V^*) dP$$

En intégrant entre 0 et  $P$ , on obtient :

$$\mu(T, P) - \mu^*(T, P) = \int_0^P (V - V^*) dP = RT \ln \varphi \quad \text{Ainsi : } \ln \varphi = \int_0^P \frac{V - V^*}{RT} dP$$

En introduisant le facteur de compressibilité :  $Z = \frac{PV}{RT}$  on obtient :  $\ln \varphi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$

où  $Z$  est le facteur de compressibilité.

$\varphi$ : est **coefficient de fugacité**, une grandeur thermodynamique qui corrige le comportement d'un gaz réel par rapport au gaz parfait. Il sert à mesurer l'écart entre l'état réel du fluide et l'état idéal de référence.

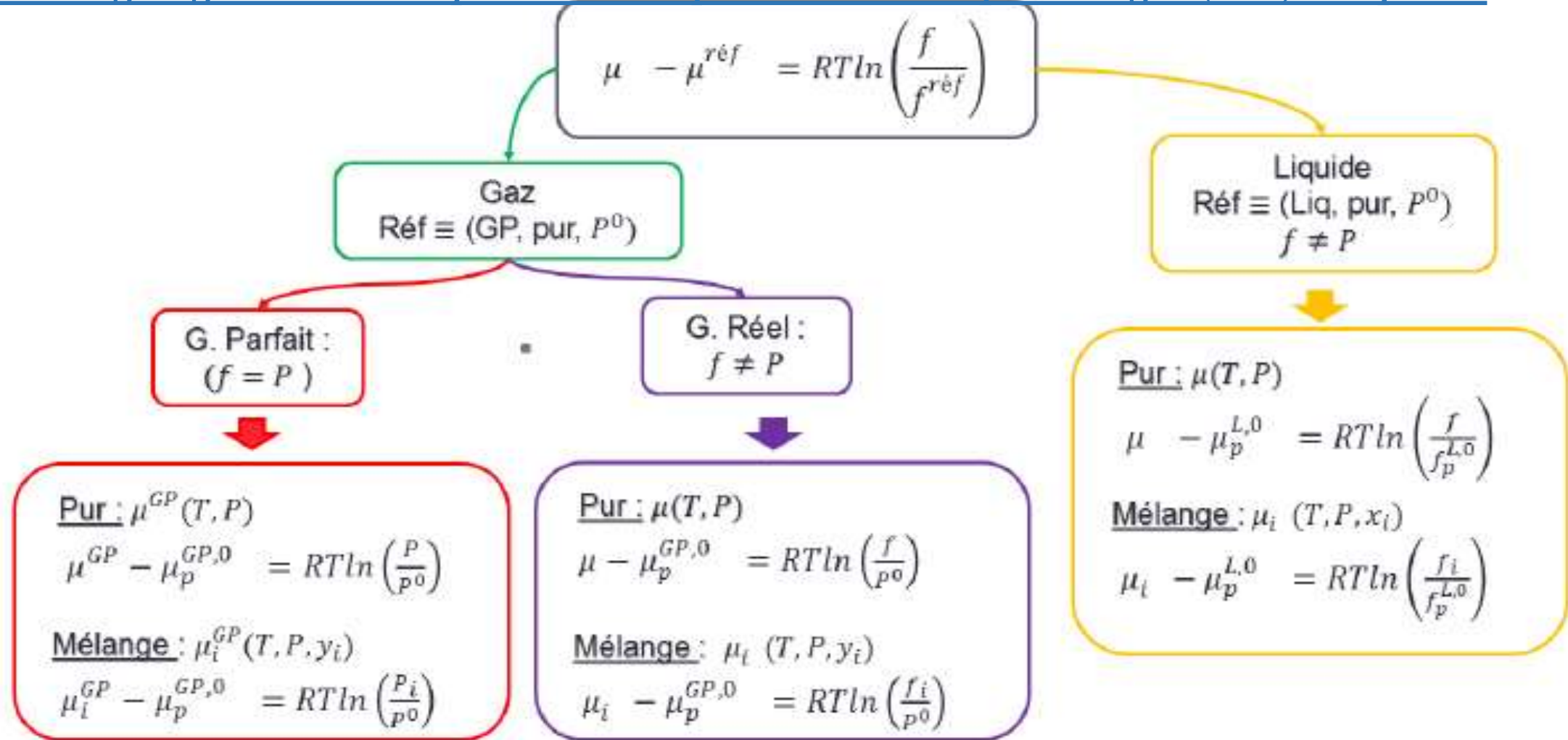
#### Sens physique

Pour un gaz parfait, on a  $\varphi=1$ , donc  $\ln\varphi=0$ . Cela signifie qu'il n'y a pas de correction à apporter. Pour un gaz réel,  $\varphi \neq 1$ , et  $\ln\varphi$  quantifie l'influence des interactions moléculaires et du volume propre des molécules.

# III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

## III.6 Fugacité et Potentiel Chimique

### III.6.2.4 Organigramme des expressions des potentiels chimiques des gaz (P/R) et liquides



$y_i$  et  $x_i$ , désignent, respectivement la composition molaire de la phase vapeur et liquide