



**Université Internationale  
de Casablanca**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

# **Cours de thermodynamique**

Filière CPI2

Session S3

**Pr: ALLOUCH Malika**

Année Universitaire 2017-2018

# Plan du cours

Séance	Contenu
1,2	1. Introduction et généralités 2. Grandeurs thermodynamiques.
3,4	Vocabulaire de la thermodynamique
4,5	Statique des fluides
6	Khôlle
7,8,9	Le premier principe de la thermodynamique
10	<b>Contrôle N1</b>
11,12	Gaz parfaits et applications sous forme de travaux dirigés
13,14,15	Le deuxième principe de la thermodynamique
16	Khôlle
17	<b>Contrôle N2</b>

# Stratégies pédagogiques

---

- ❖ Deux heures de cours magistral par semaine.
- ❖ De nombreux exemples seront faits en classe pour permettre aux étudiants de bien assimiler la théorie et les techniques présentées au cours.
- ❖ Deux heures seront consacrées à l'analyse de problèmes et d'applications pertinentes. L'étudiant est alors en mesure d'évaluer objectivement son degré d'acquisition des connaissances et d'y apporter les correctifs appropriés.

# Évaluations

---

- ❖ Examens partiels: 25%
- ❖ Devoirs et TP: 15% (en groupe)
- ❖ Participations: 5%
- ❖ Examen final: 55%

# Introduction-Grandeurs thermodynamiques

---

## ○ La thermodynamique

La thermodynamique correspond à une branche de la **physique** qui étudie le comportement thermique des corps, plus exactement les **mouvements** de **chaleur**.

De façon plus générale, la thermodynamique s'intéresse à l'étude de l'**énergie** (en particulier l'**énergie interne**) et de ses transformations.

## ○ Objectif de La thermodynamique

- Prévoir l'évolution d'un système:  
peut il évoluer?  
Si oui: Quels sont les échanges d'énergie associés?  
Quel est l'état final d'un système

# Introduction-Grandeurs thermodynamiques

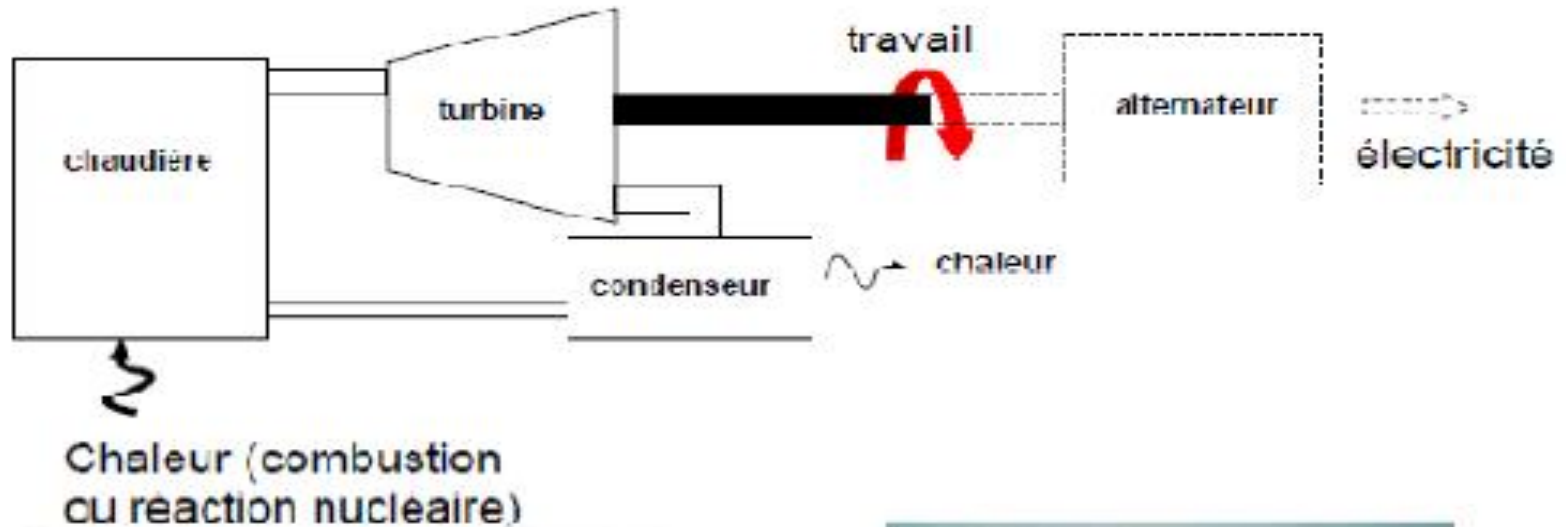
---

## ○ Objectif de La thermodynamique

- Le but de la thermodynamique est de caractériser l'état du système. On souhaite décrire du point de vue thermodynamique les propriétés du système à l'instant  $t$ . Par exemple, on souhaite connaître la température, la pression, l'énergie et le volume du système. Néanmoins, toutes ces informations ne sont pas nécessaire puisque certaines dépendent des autres : elles sont redondantes. L'idée est donc de définir des variables nécessaires et suffisantes pour complètement décrire l'état du système.
- Etudier les machines thermiques (le réfrigérateur, la voiture, le train, la centrale électrique, ...) ce qui est aussi l'objectif de ce cours.

# Introduction-Grandeurs thermodynamiques

## Centrale thermique/nucléaire



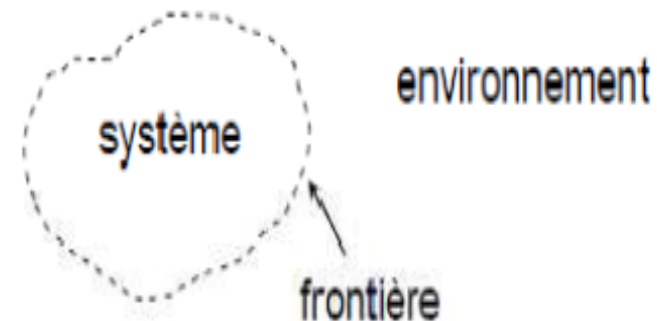
# Systeme thermodynamiques

## o Systeme

- Region de l'espace qui contient un corps delimité par une frontiere, la frontiere entre le systeme et le milieu exterieur peut être materielle ou seulement imaginaire.
- On appelle l'exterieur tout ce qui n'appartient pas au systeme.
- Le systeme peut être **microscopique**, cela signifie que tous les phenomenes auxquels on s'adresse se passe à l'echelle de l'atome, ou **macroscopique**; dans ce cas les phenomenes concernent un tres grand nombre d'atomes



Etude des systemes macroscopiques



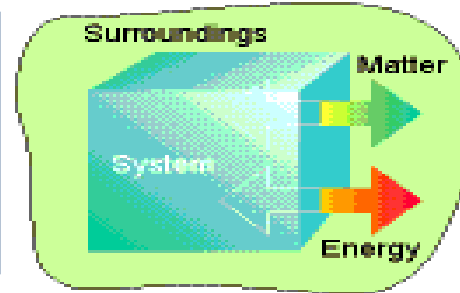


# Systeme thermodynamiques

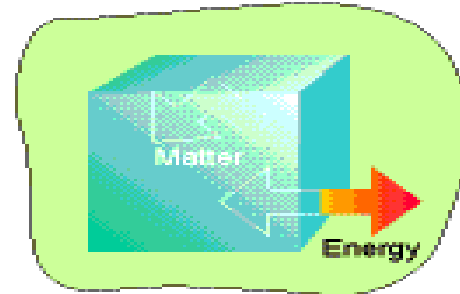
**Systeme ouvert.** Il échange avec l'extérieur de la matière et de l'énergie.

**Systeme fermé :** contraire de système ouvert. Il n'échange pas de matière (mais il peut échanger de l'énergie).

**Systeme isolé :** il n'échange avec l'extérieur ni matière, ni énergie. En toute rigueur, seul l'Univers constitue un système isolé.



(a) Open



(b) Closed



(c) Isolated

**Systeme ouvert**

**Systeme fermé**

**Systeme isolé**

# Systeme thermodynamiques

## o Types de systeme:

### Systeme ouvert

échange de chaleur,  
travail, matiere avec le  
milieu extérieur



### Systeme fermé

Pas de transfert de matiere  
avec l'extérieur



# Systeme thermodynamiques

## o Types de systeme:

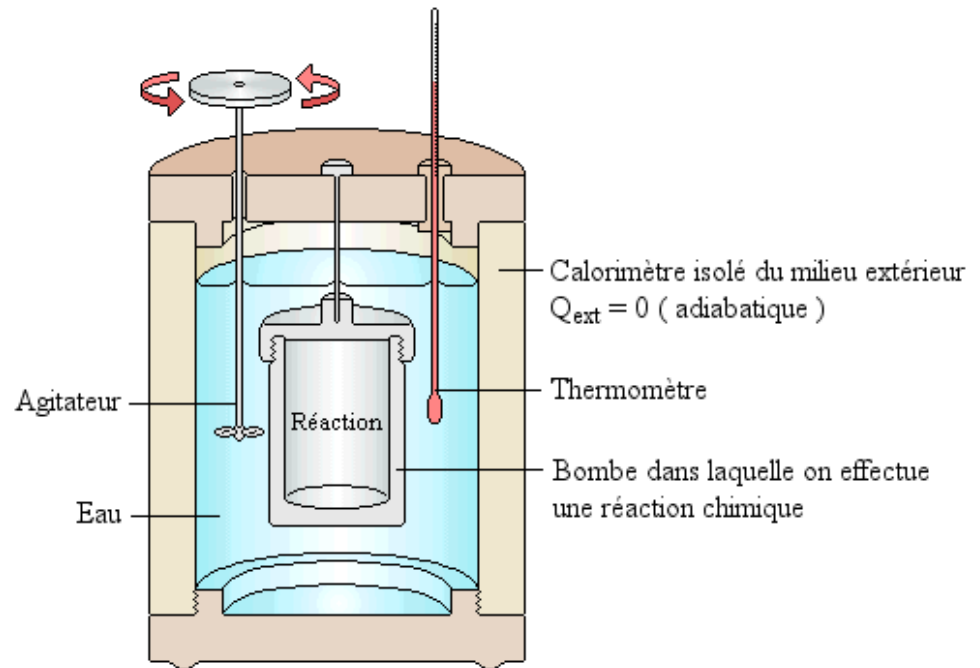
### Systeme isole

Pas de transfert de chaleur, travail, matiere



### Systeme diathermique

Pas de transfert de travail et de matiere avec l'exterieur

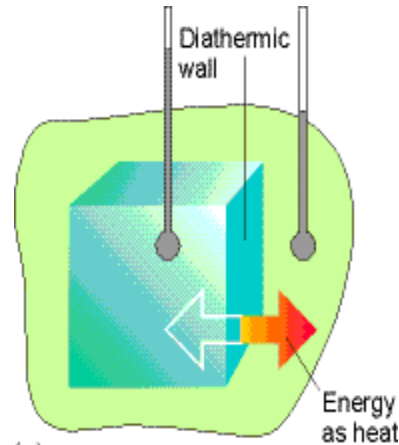


# Systeme thermodynamiques

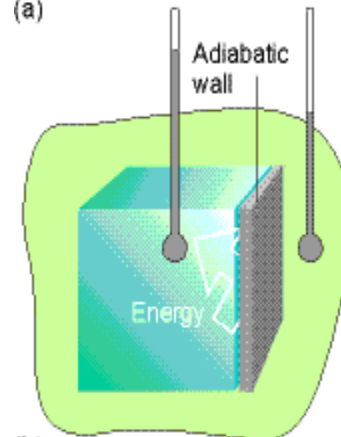
## o Types de systeme:

Paroi diatherme : perméable à l'échange de chaleur

Paroi adiabatique : imperméable à l'échange de chaleur.



Systeme **diathermique**



Systeme **adiabatique**

# Variables d'états

- **Variable d'état** : grandeur macroscopique définissant l'état du système (P, V, T, n ... ).

Décrire l'état d'un système macroscopique  $\Sigma$ , c'est définir le nombre suffisant de paramètres mesurables pour rendre compte de façon unique et minimale ce macro état donné.

La température, la pression, le volume, la quantité de matière et la masse volumique.

# Variables d'états

- La notion de variable d'état doit être précisément délimitée :
  - une variable d'état caractérise un *état*, non une évolution entre deux états : toute grandeur assimilable à une vitesse (une dérivée par rapport au temps) n'est pas une variable d'état
  - Les variables d'état caractérisent le système lui-même : les mesures des interactions d'un système avec l'extérieur ne sont pas des variables d'état.
- Une variable d'état peut être locale (définie en chaque point du système) ou globale (définie pour l'ensemble du système).

# Caractères intensif et extensif des variables d'états

## Grandeurs extensives:

Proportionnelles à la quantité de la matière. Définies pour l'ensemble du système.

Si un système est divisé en  $i$  sous systèmes, la grandeur extensive est la somme des grandeurs de ses sous systèmes:  $X = \sum x_i$

*Volume*

*Masse*

*Nombre de moles*

## Grandeurs intensives:

Ne dépendent pas de quantité de matière:  $\neq f(n)$ . Définies en chaque point d'un système

*Pression*

*Température*

*Concentration*

*Masse volumique*

# Variables thermodynamiques et unités

T en **K**

P en **Pa (SI)** ou en **bar** ou en **atm** ou en **torr**

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ pa}, \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pa}, \quad 1 \text{ torr} = 133,33 \text{ pa}$$

V en **m<sup>3</sup> (SI)** ou en **l**

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

n en **mol/m<sup>3</sup>** ou **mol/l**

énergie: en **j** ou **kJ/mol** ou **kcal/mol** ou...

$r = n_a k_b$  en **j.k<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>** ou **l.atm.k<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>**

$$R = 8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,20578 \times 10^{-2} \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



# État thermodynamique

- **État** thermodynamique:
  - Spécifié par **variables d'état**: T, P, V, n (n=composition).
  - **Équation d'état** =équation constitutive du système=relation entre T,P,V,n (ex:  $PV=nRT$ )
  - **Fonction d'état**: une fonction des **variables d'état** qui définissent l'état d'équilibre d'un système thermodynamique. Sa valeur est calculable à partir de variables d'état (T,P,V). Elle ne dépend pas de la nature de la transformation qui affecte le système. Elle dépend uniquement de l'état final et initial du système à l'équilibre.

# Équilibre thermodynamique

- Un  **système thermodynamique**  est en  **équilibre thermodynamique**  quand il est à la fois en  **équilibre thermique, mécanique**  et  **chimique** .
  - **Équilibre mécanique**  : quand à l'intérieur du système il n'y a aucune force non compensée; et quand il n'existe aucune force non compensée entre le système et le milieu extérieur.
  - **Équilibre chimique** : lorsqu'il n'y a pas de réactions chimiques, et pas de transfert de matière d'une partie du système vers une autre ou vers le milieu extérieur.
  - **Équilibre thermique** : lorsque le système a une température qui est la même en tous ces points, et que celle-ci est la même que celle du milieu extérieur.
- Un système se trouve à  **l' état d' équilibre**  s' il n' évolue plus, c' est à dire si il n' y a plus de transfert d' énergie entre lui et le milieu extérieur.

# Notion de phase

## ○ Phase:

On appelle phase, toute partie homogène d'un système, c'est-à-dire toute partie dont la composition est la même en tous les points.

## Exemples:

Gaz:

Vapeur d'eau

Liquide:

Huile  
Eau

Solide:

Différentes formes cristallisées

## ○ Diagramme de phase:

Une « carte » des phases, c'est-à-dire la phase dans laquelle est le système pour des conditions données (pression, température, composition).

# Notion de phase

**Corps pur** : un corps pur est constitué d'un seul type de molécule

**Corps simple** : un corps simple est constitué d'un seul type d'atome

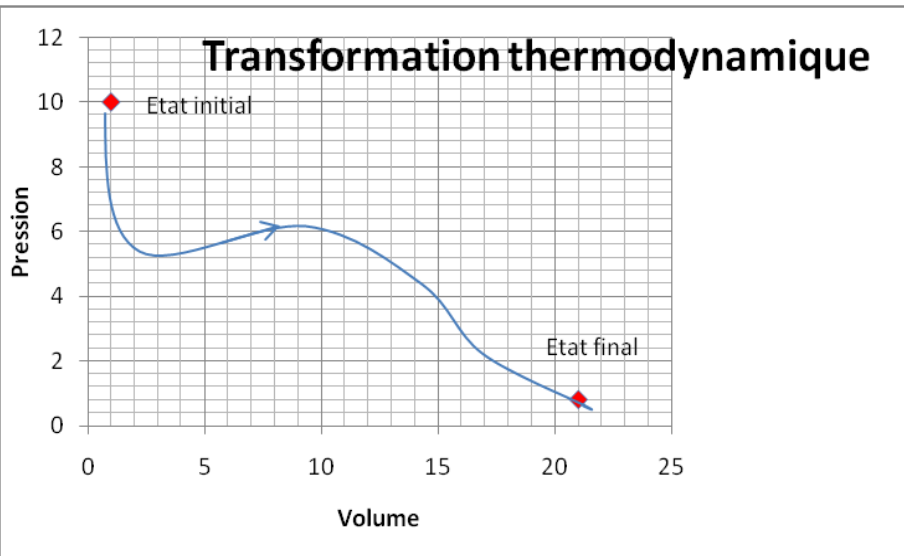
**Corps composé** : un corps composé est constitué de plusieurs corps purs et/ou simples.

**Conditions standards** : pression de 1 bar; concentration de 1 mol L<sup>-1</sup>

# Transformations d'un système

## ○ Définition:

- Une transformation ou un processus est un phénomène physique ou chimique qui produit la variation d'au moins une variable d'état du système.
- Une transformation se produit entre deux états, l'état initial ( $P_i, V_i, T_i, \dots$ ) et l'état final ( $P_f, V_f, T_f, \dots$ ). Pour que la transformation puisse être définie convenablement il faut que ces deux états soient des états d'équilibre thermodynamique.



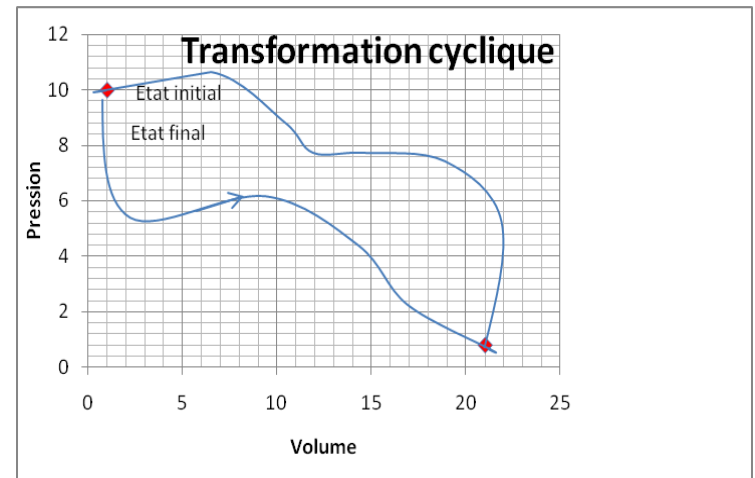
Lors de ce **changement d'état** ou **transformation** thermodynamique des échanges d'énergies ont lieu entre le système et le milieu extérieur. Au cours d'une transformation, un système passe par une suite d'états intermédiaires entre l'état initial et l'état final.

# Transformations d'un système

Si on est capable de caractériser une suite d'états entre un état initial et un état final, on définit **le chemin** que suit le système au cours de la transformation. Une même transformation peut être réalisée suivant différents chemins ;

Si ces deux états, initial et final sont infiniment voisins, c'est à dire que les coordonnées thermodynamiques du système ne diffèrent que par une quantité infiniment petite, on dit que la **transformation est infinitésimale ou élémentaire**.

- La transformation est dite ouverte, si l'état initial et l'état final sont différents.
- Si le système se trouve dans un état final identique à l'état initial, la transformation est dite **cyclique**.



# Transformations d'un système

## ○ Transformations quasi-statiques

Une transformation est dite *quasi statique* si tous les états intermédiaires du système thermodynamique au cours de la transformation sont des états définis, proches d'états d'équilibre. Cela implique que le déséquilibre des variables d'état, responsable de la transformation, soit infiniment petit. Pour qu'une transformation soit quasi statique, il faut donc qu'elle soit très lente, pour que l'on puisse considérer qu'elle est constituée d'une succession d'états d'équilibre.

# Transformations d'un système

---

- Transformations réversible ou irréversible
  - Soit une transformation allant de A vers B , par une évolution en sens inverse des variables d'état, il sera alors possible de revenir de B en A , en repassant rigoureusement par les mêmes états intermédiaires.
  - Toute transformation **réversible** est une transformation quasi statique. Par contre, toute transformation quasi statique n'est pas nécessairement une transformation réversible.
  - Une transformation **irréversible**, par une modification en sens inverse des variables d'état, il n'est évidemment pas possible de revenir de l'état B à l'état A, en passant par les mêmes états intermédiaires. C'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée.
  - L'une des causes principales de l'irréversibilité est la présence au sein du système, de forces de frottement.



# Transformations d'un système

- Une **transformation réversible** est obtenue en faisant varier très lentement (imperceptiblement) l'une au moins des variables d'état ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ). Il s'agit d'une transformation quasi-statique.
- Une transformation est **irréversible** dans tout autre cas..

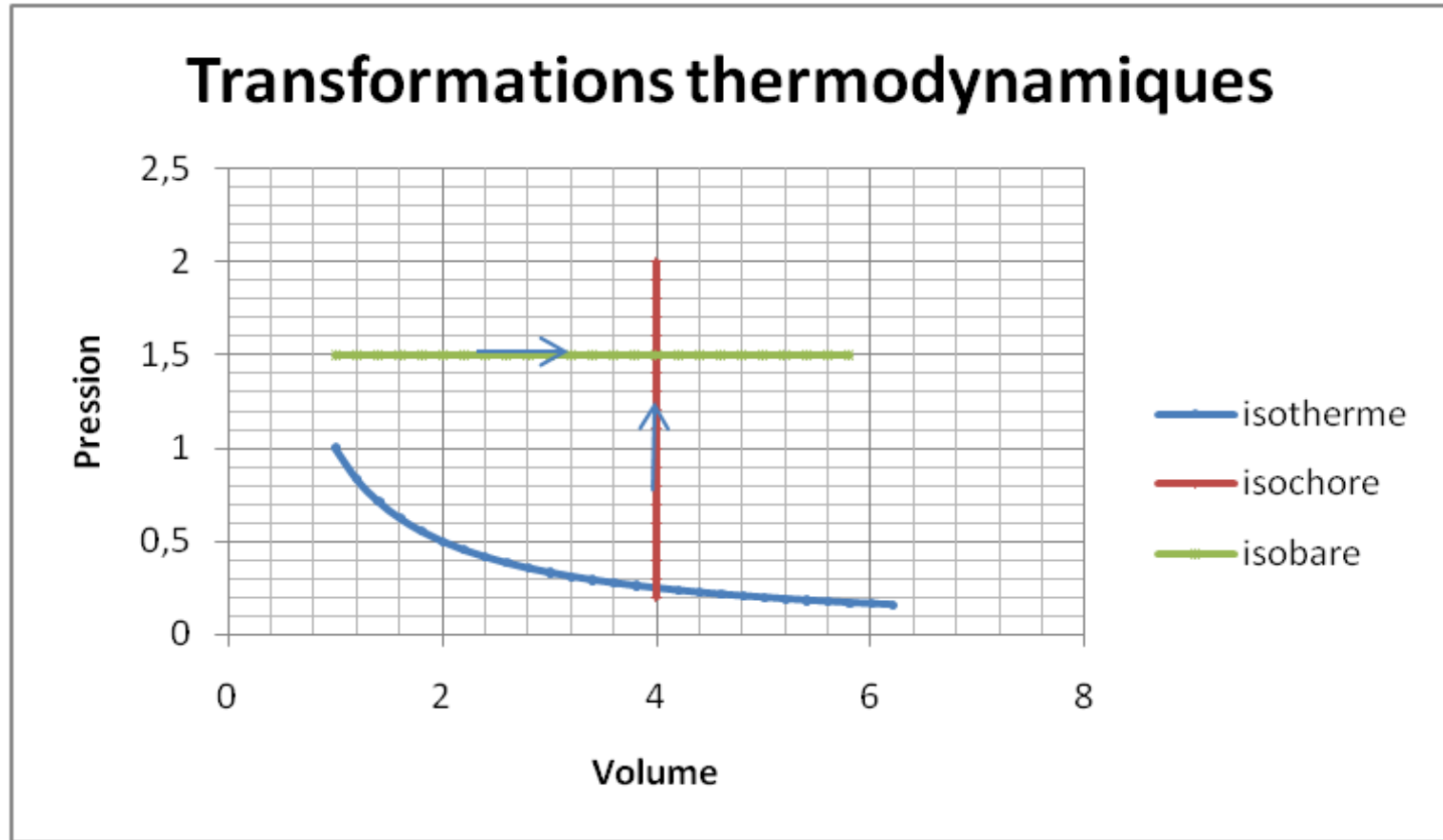


# Transformations d'un système

- <b>isobare</b>	la pression du système $P$ reste constante lors de la transformation.
- <b>isotherme</b>	la température du système $T$ reste constante lors de la transformation
- <b>monotherme</b>	Même température à la fin qu'au début
- <b>isochore</b>	le volume du système reste constant lors de la transformation (parois indéformables).
- <b>adiabatique</b>	le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.
- <b>cyclique</b>	l'état final coïncide avec l'état initial.
- <b>polytropique</b>	Transformation réelle, intermédiaire entre l'isotherme et l'adiabatique.

# Transformations d'un système

- Quelques transformations particulières



# Notion de température

---

- Grandeur **physique** liée à la notion immédiate de chaud et froid.
- Deux corps en contact ont tendance à égaliser leurs températures, par échange de **chaleur** (équilibre thermique). Les **thermomètres** fournissent une mesure de la température en utilisant des phénomènes comme la variation de la pression des **gaz**, ou la **dilatation** thermique de corps.
- L'unité S.I. de température est le **kelvin**; le degré **Celsius** est couramment utilisé.
- La physique statistique montre que la température est la manifestation, à l'échelle macroscopique, du **mouvement** des **atomes** et **molécules**. Elle est directement liée à l'**énergie cinétique** moyenne des constituants microscopiques de la **matière**.

# Notion de température

- Thermo. La température est une variable d'état intensive. Sa valeur détermine, avec celle de la pression, l'état des corps purs.
- L'échelle de température la plus répandue est **le degré Celsius**, dans laquelle la glace (formée d'eau) fond à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  et l'eau bout à environ  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans les conditions standard de pression.



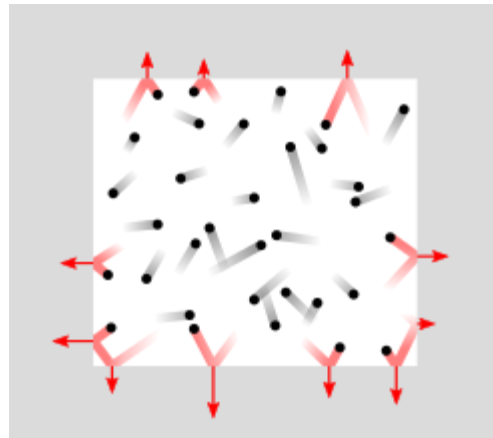
*le thermoscope inventé  
par Galilée en 1597*



*Thermomètre d'Anders Celsius  
(1701-1744)*

# Notion de pression

- La **pression** est une notion physique fondamentale. Elle correspond à la **force** par unité de **surface** qu'exerce un fluide ou un solide sur celle-ci. Il s'agit d'une grandeur scalaire dont l'unité dans le Système international d'unités (SI) est le **pascal** (Pa), qui correspond à un **newton par mètre carré**.
- En tant que paramètre physique, la pression, tout comme la **température**, joue un rôle extrêmement important dans la plupart des domaines. Du point de vue de la **thermodynamique**, il s'agit d'une **grandeur intensive**.



# Masse volumique

- La masse volumique, aussi appelée **densité** volumique de masse, est une grandeur physique qui caractérise **la masse** d'un matériau par unité de **volume**.

- Soit un volume  $dV$  de matière entourant un point M, supposons ce volume infiniment petit à notre échelle (mais très grand à l'échelle atomique). Soit  $dm$  la masse de matière contenue dans  $dV$ , on appelle masse volumique en M :

$$\rho = \frac{dm}{dV}$$

- La masse volumique s'exprime en  $\text{kg.m}^{-3}$

- Si elle a une même valeur en tous les points du milieu matériel considéré, celui-ci est dit homogène; la masse  $m$  d'un volume fini  $V$  de matière est :

$$m = \iiint \rho dV$$

- Si le milieu est homogène  $m = \rho V$

- La densité numérique est le nombre de particules par unité de volume.

# Quantité de matière

- La quantité de matière exprimée en moles se définit comme suit:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

- $n$  : la quantité de matière, exprimée en moles (mol) ;
- $N$  : le nombre d'entités de même espèce (molécules, ions, atomes, électrons, etc.) en jeu dans le système, qui n'a pas d'unité ;
- $N_A$  : la constante d'Avogadro, qui vaut  $6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- La quantité de matière est bien évidemment une grandeur extensive, c'est-à-dire que la quantité de matière d'un système est la somme des quantités de matières sur toutes ses parties



# Gaz parfait et gaz réel

## ○ Définition:

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules sont supposées ponctuelles (leurs dimensions sont négligeables devant les distances intermoléculaires moyennes) et n'interagissent pas entre elles en dehors des chocs (les chocs entre particules sont très rares).

**Ne sont donc considérés que les seuls chocs élastiques molécules-paroi.**

Les forces de pesanteur sont négligeables.

La pression est due aux nombreux **chocs** des molécules sur les parois du système.

## ● Equation d'état des gaz parfait

$$PV = nRT$$

P: pression du gaz [Pa]

V: volume [m<sup>3</sup>]

T: température [K]

n: quantité de matière du gaz [mol]

R: constante des gaz parfaits [J.mol. K<sup>-1</sup>]

# Gaz parfait et gaz réel

## ○ Pression cinétique :

Chaque fois une molécule du gaz rencontre la paroi du récipient qui la contient celle-ci est soumise à une impulsion normale à la paroi, on appellera, pression cinétique la force moyenne par unité de surface exercée sur la paroi, du fait de tous les chocs moléculaire.

$$P = \frac{1}{3} n_v m \langle v^2 \rangle$$

$n_v$  : le nombre de molécules par unité de volume

$m$  : masse d'une molécule

$\langle v^2 \rangle$ : la vitesse quadratique moyenne des molécules définie par

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_i v_i^2}{N}$$

# Gaz parfait et gaz réel

## ○ Température cinétique :

La température est une grandeur qui rend compte de l'agitation thermique, c'est à dire de l'énergie cinétique moyenne des molécules.

T est proportionnelle à  $E_c$ . On définit la température cinétique par la relation :

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

k : la constante de Boltzmann ( $k = 1,380\ 650\ 3 \times 10^{-23}$  J/K)

T est appelée la température absolue du gaz

Pour le calcul de  $\langle v^2 \rangle$  il faut déterminer la loi de distribution des vitesses, cette loi est donnée par Maxwell.

# Gaz parfait et gaz réel

- Masse volumique des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT}$$

$\rho$ : masse volumique [Kg. m<sup>-3</sup> ]

M: masse molaire [Kg. mol<sup>-1</sup> ]

P: pression du gaz [Pa]

T: température [K]

R: constante des gaz parfaits [J.mol.K<sup>-1</sup>]

- Densité des gaz parfaits :

$$d_{\text{gaz}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$$

$$M_{\text{gaz}} = 29d_{\text{gaz}}$$

# Mélanges de Gaz parfaits

- Définition d'un mélange idéal :

Un mélange de gaz parfait est dit idéal quand toutes les particules (qu'elle soient identiques ou non) ne subissent que des chocs élastiques et aucune autre interaction. La pression totale d'un mélange ne dépend alors pas de la nature des gaz présents, mais uniquement de la quantité totale de matière.

- Fraction molaire du constituant d'un mélange:

Quantité de matière totale dans le mélange:  $n_{totale} = \sum_i n_i$

Fraction molaire de chaque constituant:  $x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$

# Mélanges de Gaz parfaits

- Pression partielle d'un constituant :

$$P_i = x_i P_{total} \quad P_{totale} = \sum_i P_i$$

- Masse molaire moyenne d'un mélange:

La masse molaire moyenne d'un mélange est définie par:

$$M_{mélange} = \frac{m_{totale}}{n_{totale}} = \sum_i x_i M_i$$

- Masse volumique et densité d'un mélange:

$$\rho_{mélange} = \frac{M_{mélange} P}{RT}$$

# Propriétés des gaz parfaits

- Transformation isochore: loi de Charles

L'échauffement ( ou refroidissement) à volume constant d'une quantité de matière fixe d'un gaz parfait permet d'écrire :

$$\frac{P}{T} = K_2 \quad K_2 = \frac{nR}{V} = \text{cste}$$

Une autre formulation de cette loi peut être utile:

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$$

# Propriétés des gaz parfaits

- Transformation isobare: loi de Gay-Lussac

L'échauffement ( ou refroidissement) à pression constante d'une quantité de matière fixe d'un gaz parfait permet d'écrire :

$$\frac{V}{T} = K_3 \quad K_3 = \frac{nR}{P} = cste$$

Une autre formulation de cette loi peut être utile:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$$



# Propriétés des gaz parfaits

---

- Transformation isotherme: loi de Boyle-Mariotte

$$PV = K_4 \qquad K_4 = nRT = cste$$

Une autre formulation de cette loi peut être utile:

$$P_i V_i = P_f V_f$$

# Propriétés des gaz parfaits

- Transformation adiabatique : loi de Laplace

Lorsqu'une transformation est adiabatique et réversible, il existe une relation entre deux paramètres:

$$PV^\gamma = K_5 \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = K_6 \quad TV^{\gamma-1} = K_7$$

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$P_i^{1-\gamma} T_i^\gamma = P_f^{1-\gamma} T_f^\gamma$$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

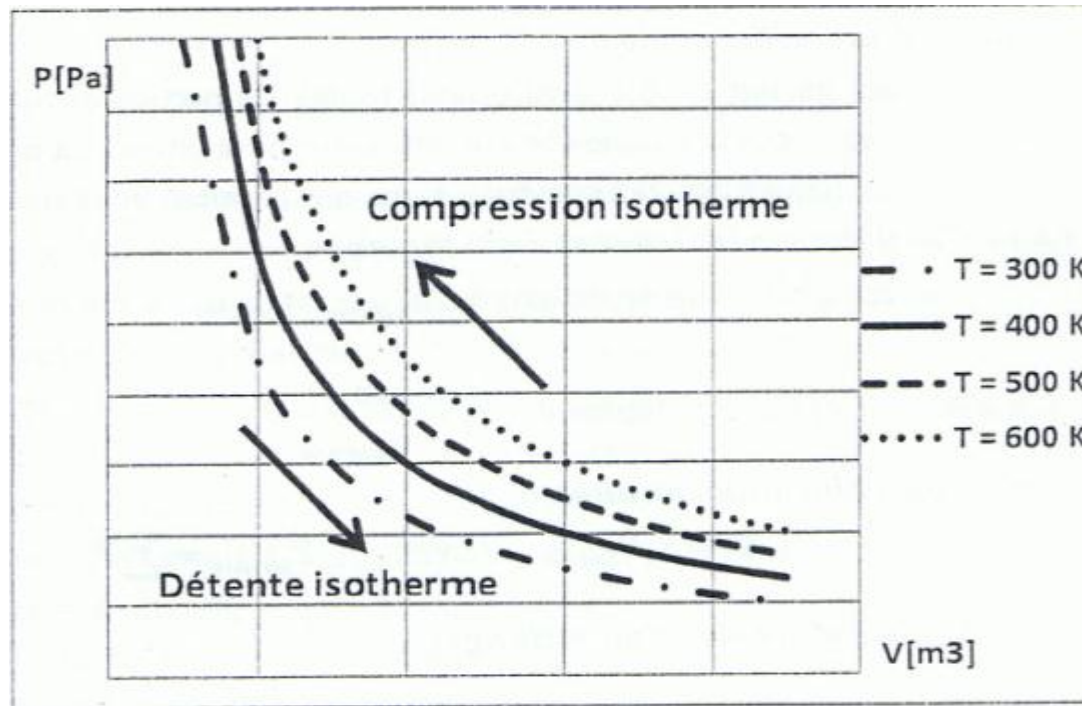
$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

# Propriétés des gaz parfaits

## ○ Coordonnées de Clapeyron

Les coordonnées de Clapeyron permettent de représenter les transformations réversibles. Cette transformation utilise le volume en abscisse et la pression en ordonnée.

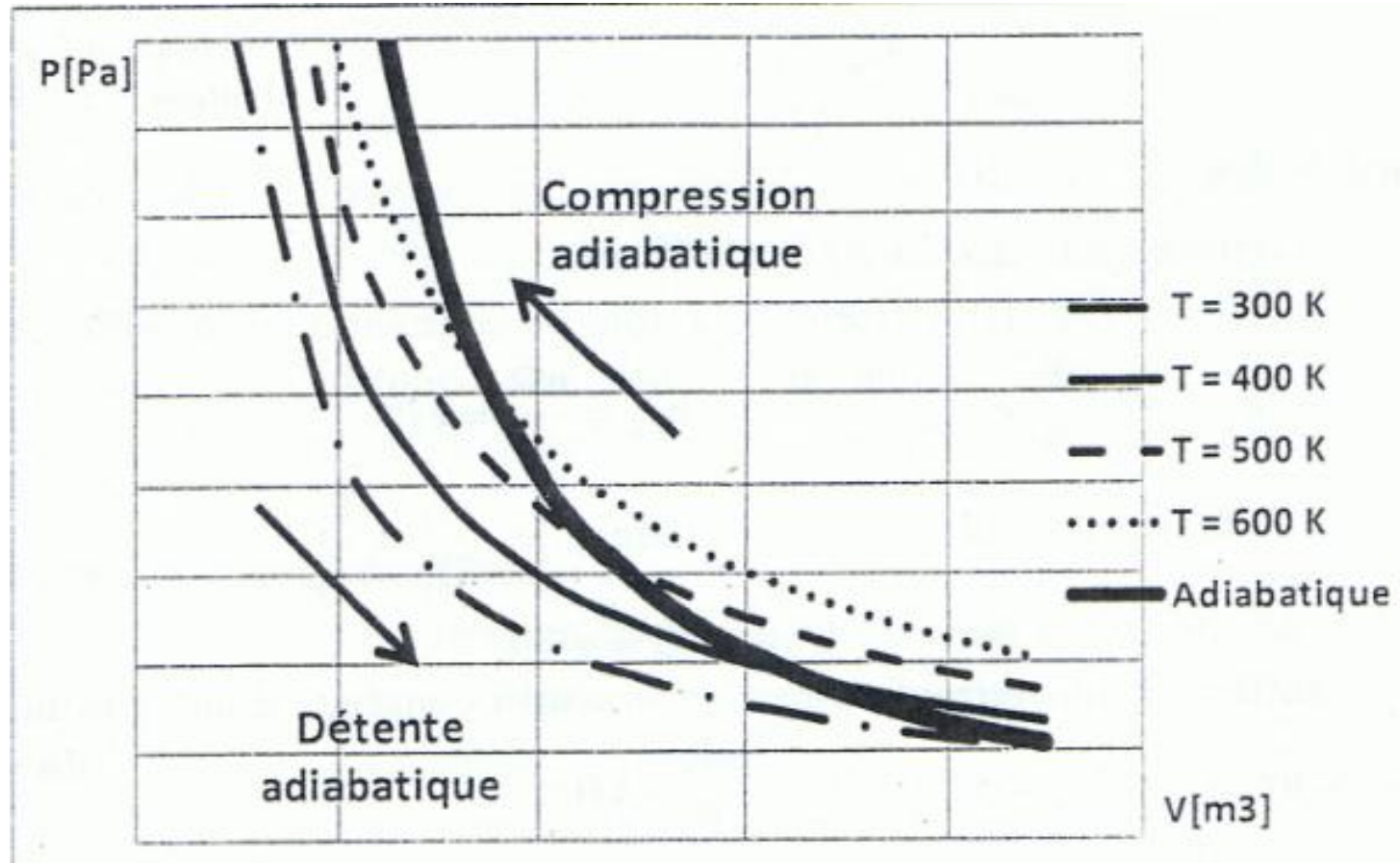
### ✓ Transformations isothermes réversibles



# Propriétés des gaz parfaits

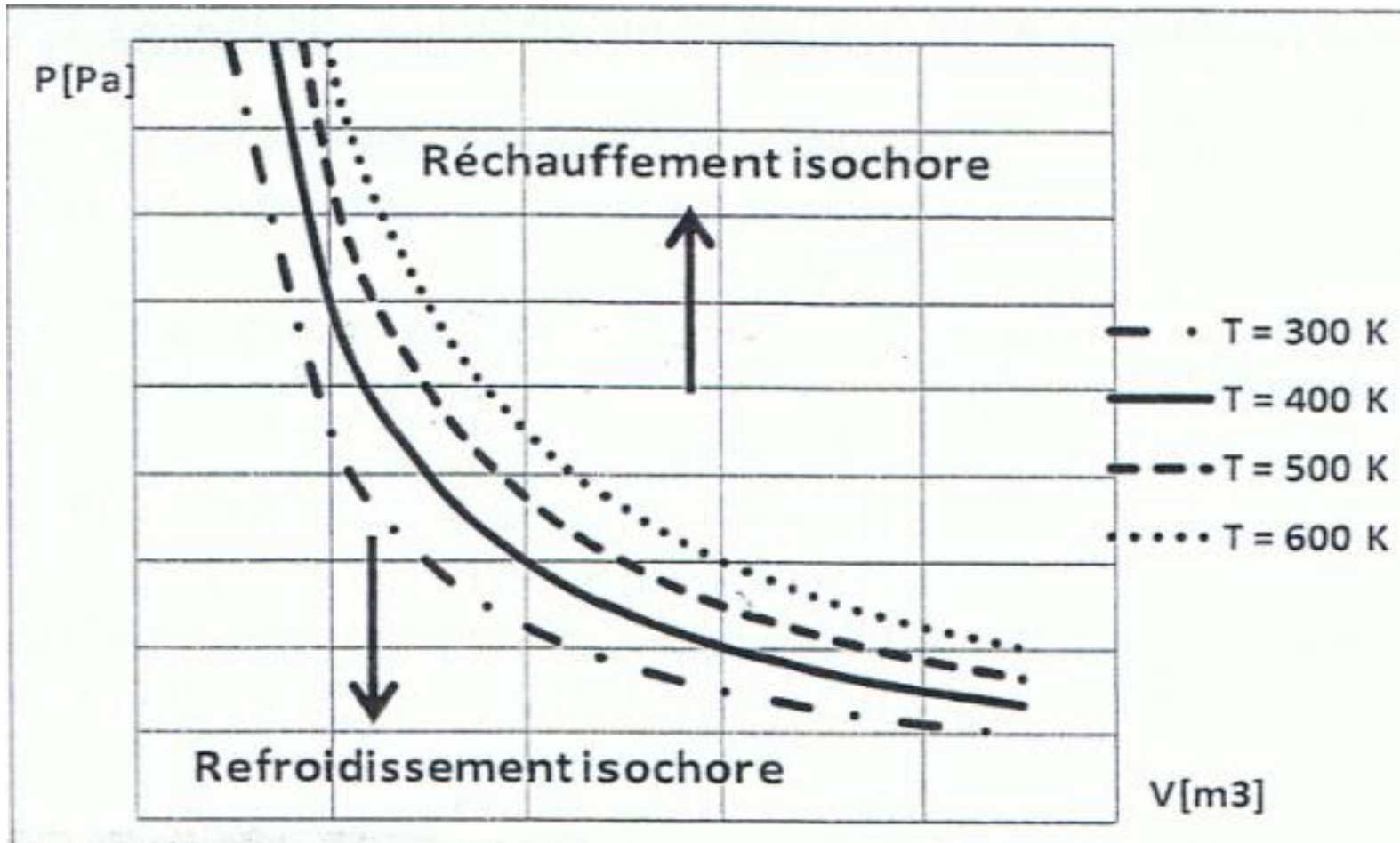
- Coordonnées de Clapeyron

- ✓ Transformations adiabatiques réversibles



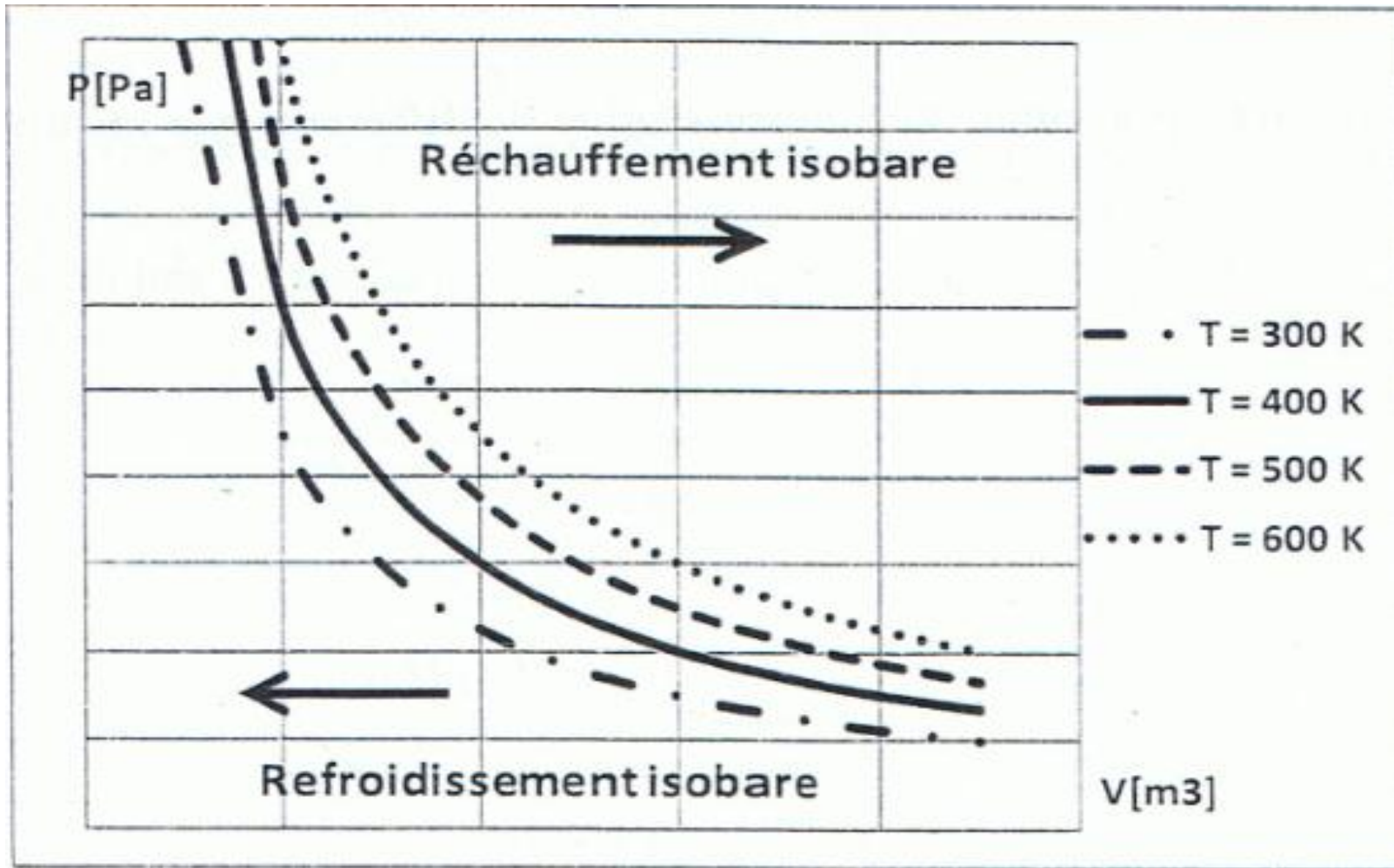
# Propriétés des gaz parfaits

- Coordonnées de Clapeyron
  - ✓ Transformations isochores réversibles



# Propriétés des gaz parfaits

- Coordonnées de Clapeyron
  - ✓ Transformations isobares réversibles



# gaz réels

▪ L'équation d'état du gaz parfait ne peut représenter un gaz que dans un domaine bien déterminé de température et de pression. Les **forces d'interaction** entre les molécules sont alors inexistantes et le **volume propre** des molécules par rapport au volume occupé est négligeable. Cette différence de comportement par rapport au gaz parfait est observée expérimentalement. Le rapport  $Z = PV/nRT$ , appelé **facteur de compression**, pour une température donnée est constant pour un gaz parfait et égal à 1. Différents gaz n'obéissent plus à cette loi. On remarque aussi que lorsque la pression tend vers zéro, tous les gaz vérifient l'équation des gaz parfaits.

▪ La pression d'un gaz parfait se confond avec sa pression cinétique tandis que pour un fluide réel la pression est la somme de la pression cinétique (due à l'agitation thermique) et la pression due aux interactions entre les molécules.

# Équation d'état d'un gaz réel

▪ Diverses équations d'état ont été proposées pour les gaz réels, elles représentent l'état d'un gaz dans un domaine de pression et de température pour un gaz donné.

✓ **Equation d'état du viriel** ( Kammerlingh Omnes, 1901 ).

$$\frac{PV}{nRT} = \left( 1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \frac{n^3D}{V^3} + \dots \right)$$

$$\frac{PV}{nRT} = \left( 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \right)$$



# Équation d'état d'un gaz réel

---

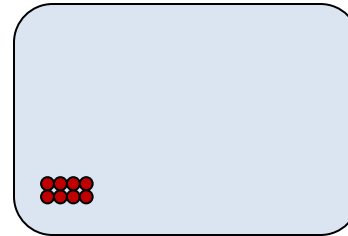
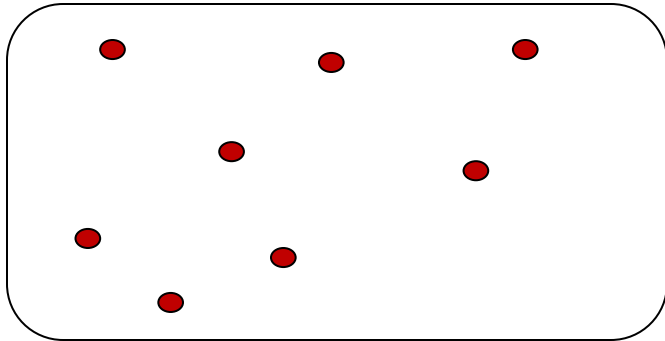
Le modèle le plus utilisé est celui de Van der Waals

✓ **L'équation de Van der Waals** ( 1879 ), Van Der Waals introduit deux corrections dans la loi des gaz parfaits:

1. Les molécules ont un volume non-nul.
2. Il existe des forces d'attraction entre les molécules.

# Équation d'état d'un gaz réel

Les molécules ont un volume non-nul et incompressible.

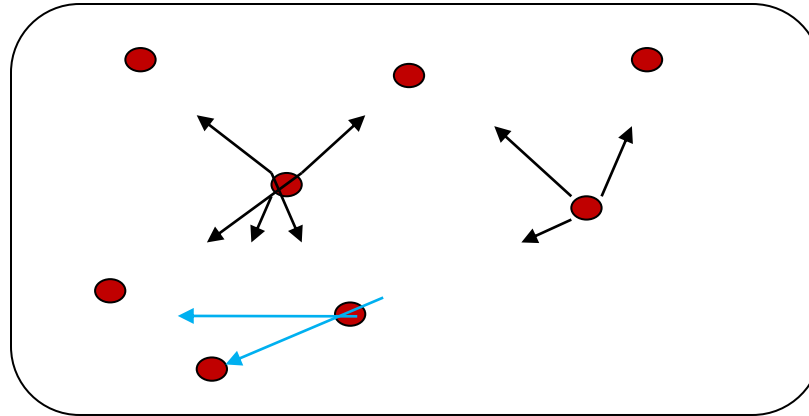


Les molécules occupent un volume du récipient d'après Van der Waals.  $V_b = Nb$  appelé **covolume** est le volume occupé par  $N$  molécules de volume propre  $b$ .

$$P ( V_{\text{récipient}} - n b ) = nRT$$

# Équation d'état d'un gaz réel

Il existe des forces d'attraction entre les molécules.



- ✓ Une molécule est en interaction avec toutes les molécules qui l'entourent.
- ✓ Dans le cas d'une molécule se dirigeant vers la paroi du récipient à une certaine vitesse, elle est entourée de moins molécules et sa vitesse est ralentie et va donc ainsi exercer une pression moindre.
- ✓ La pression est alors donnée pour  $n$  moles par  $P + a \frac{n^2}{V^2}$ .

# Équation d'état d'un gaz réel

L'équation d'état de Van der Wals sous sa forme extensive s'écrit :

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

Ou encore, sous forme intensive :

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

$V_m$  étant le volume molaire  $V_m = V/n$

# Équation d'état d'un gaz réel

---

Il existe aussi d'autres équations d'état :

- celle de Berthelot :

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

- ou celle de Diétérici

$$P (V - nb) \exp\left(\frac{na}{RTV}\right) = nRT$$

# Outils mathématique pour la thermodynamique

- Dérivée partielles

- ✓ Dérivée première:

On appelle dérivée partielle d'une fonction à plusieurs variables  $f(x; y; \dots)$  par rapport à la variable  $x$  la fonction définie par :

$$f'_x = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y, \dots) - f(x, y, \dots)}{h} = \frac{\partial f}{\partial x}$$

On la calcule en considérant que  $f$  est une fonction de la seule variable  $x$ , les autres étant constantes, par dérivation directe.

On la note sous la forme :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y, \dots}$$

# Outils mathématique pour la thermodynamique

---

## Exercice:

Calculer toutes les dérivées partielles des fonctions à plusieurs variables suivantes :

1.  $f(x; y) = 3x^2 + 4xy + 5y^3$

2.  $f(x; y) = x \sin(\ln y)$

3.  $f(x; y) = y \exp x^2$

4.  $f(x; y; z) = 4x^2 + 5yz + 4xz^2$

# Outils mathématique pour la thermodynamique

## ○ Dérivée partielles

### Dérivée d'ordre supérieure:

La dérivée partielle du 1<sup>er</sup> ordre d'une fonction à plusieurs variables est elle-même une fonction à plusieurs variables. On peut donc considérer les dérivées partielles de cette nouvelle fonction et ainsi de suite, jusqu'aux dérivées partielles d'ordre  $n$ .

$$\frac{\partial^n f}{\partial x_1 \partial x_2 \dots \partial x_n} = \frac{\partial}{\partial x_n} \left( \frac{\partial^{n-1} f}{\partial x_1 \partial x_2 \dots \partial x_{n-1}} \right)$$

### Exercice :

Calculer toutes les dérivées d'ordre 2 de la fonction  $f(x; y; z) = 4x^2 + 5yz + 4xz^2$



# Outils mathématique pour la thermodynamique

## ○ Différentielle exacte :

Soit  $\mathbf{w}(x, y) = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$

Une forme différentielle. Cette forme différentielle est dite exacte, si il existe une application dont la différentielle totale est :

$$df = \mathbf{w}(x, y) = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

Tel que  $P(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$  et  $Q(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$   
:

### Condition de Schwarz:

Une condition nécessaire et suffisante pour que la forme différentielle

$$\mathbf{w}(x, y) = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

Soit une différentielle (totale exacte) est:  $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$

# Outils mathématique pour la thermodynamique

## ○ Différentielle exacte :

### Condition de Schwarz:

Dans le cas d'une fonction de 3 variables : la différentielle totale s'exprime par :

$$w(x, y, z) = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y} \quad \frac{\partial R}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial z}$$

### Exemple:

Pour un gaz parfait l'équation d'état est  $PV = nRT$

Etudier la différentielle totale de la fonction  $P(V, T)$

# Coefficients thermo-élastiques

L'équation d'état d'un gaz permet de connaître les propriétés de ce gaz, mais la détermination d'une équation d'état pour un gaz donné, dans des conditions précises de température et de pression n'est pas toujours facile, pour connaître les propriétés d'un gaz on définit alors un certain nombre de coefficients appelés coefficients élastiques ou thermo élastiques.

- Le coefficient de dilatation volumique isobare  $\alpha$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Représente la variation relative de son volume par degré de variation de sa température, son unité est Kelvin<sup>-1</sup>

# Coefficients thermo-élastiques

- Le coefficient de compression isochore  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Représente la variation relative de sa pression par degré de variation de sa température, son unité est Kelvin<sup>-1</sup>

# Coefficients thermo-élastiques

- Le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Représente la variation relative de volume résultant d'une variation de pression à température constante. Son unité est Pascal<sup>-1</sup>

# Coefficients thermo-élastiques

## Remarque:

Soit une fonction d'état telle que,  $f(T, V, P) = 0$  on a alors la relation :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial P \partial V} = \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial P} = \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 f}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T} = -1$$

On déduit la relation générale reliant les coefficients thermo élastique:

$$\frac{\chi \beta}{\alpha} = \frac{1}{P}$$

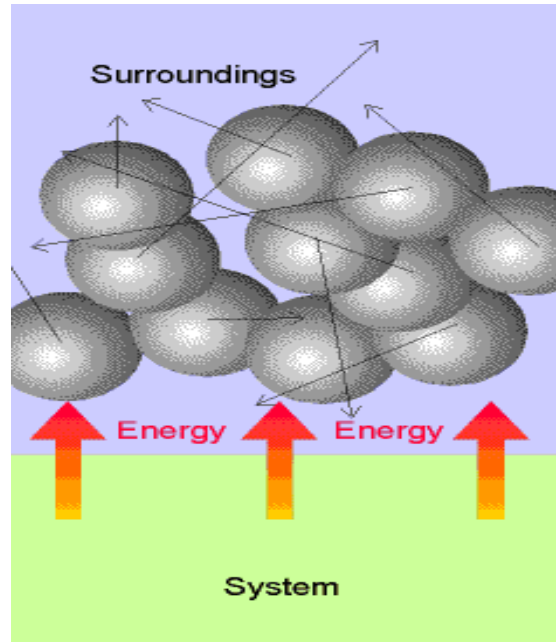
pour un gaz parfait :

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{1}{P}$$

# Chaleur et travail

## ○ Chaleur

La chaleur est un phénomène physique qui s'accompagne par un changement de température.



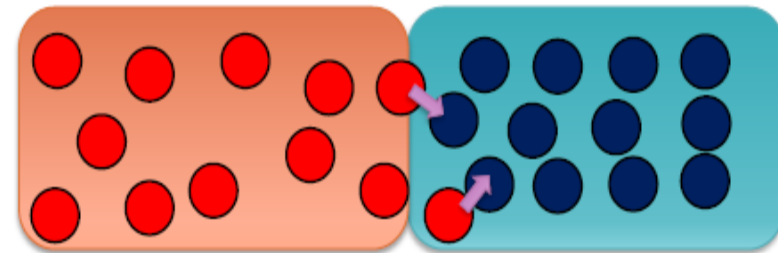
$$T_{ex} \neq T_{in}$$

(déséquilibre de température)

chaleur  $q$  = énergie échangée via mouvements désordonnés des molécules

- Collision entre les molécules plus agitées ou énergétiques (corps chaud) et les molécules plus « lentes » du corps froid
- Les collisions sont le moyen de faire le transfert énergétique ici sous la forme de chaleur

$$T_1 > T_2$$



La quantité de chaleur échangée est exprimée en joule (SI) ou en calories  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

# Chaleur et travail

## ○ Capacité calorifique:

*Chaleur  $Q$ : transfert énergétique sous la forme de chaleur*



La rapidité ou efficacité avec laquelle se fait le transfert énergétique entre deux corps dépend des matériaux et de leur composition

La capacité calorifique (aussi appelée chaleur spécifique) permet de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou céder de l'énergie par échange thermique (chaleur  $Q$ ) au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie

La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Elle s'exprime en joule par kelvin (J/K).



# Chaleur et travail

## ○ Capacité calorifique:

*On définit la capacité calorifique :*

*massique:*  $C_m = \frac{C}{m}$

*molaire:*  $C_n = \frac{C}{n}$

L'apport de quantité de chaleur peut s'effectuer :

- Soit à volume constante  $C_V$
- Soit à pression constante  $C_P$

$$C_V = \frac{Q}{m\Delta T} \Big|_{V=Cte}$$

$$C_P = \frac{Q}{m\Delta T} \Big|_{P=Cte}$$

# Chaleur et travail

## ○ Capacité calorifique:

*On définit la capacité calorifique :*

*massique:*  $C_m = \frac{C}{m}$

*molaire:*  $C_n = \frac{C}{n}$

L'apport de quantité de chaleur peut s'effectuer :

- Soit à volume constante  $C_V$
- Soit à pression constante  $C_P$

$$C_V = \frac{Q}{m\Delta T} \Big|_{V=Cte}$$

$$C_P = \frac{Q}{m\Delta T} \Big|_{P=Cte}$$

# Chaleur et travail

## ○ Capacité calorifique:

- Un corps qui possède  $C$  petit se refroidit rapidement pour céder  $Q$
- Un corps qui possède  $C$  élevé se refroidit lentement en cédant la chaleur

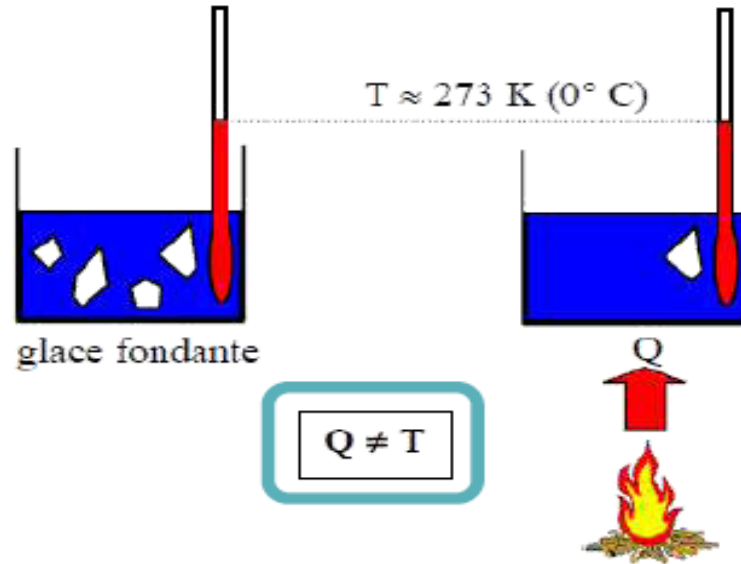
## *Transformation infinitésimale*

Dans le cas d'une variation élémentaire de température  $dT$  et faisant intervenir une quantité de chaleur élémentaire  $\delta Q$ . On définit la capacité calorifique par :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

# Chaleur et travail

## ○ Thermostat:



La chaleur  $Q$  a simplement fait fondre la glace sans changer la température  $T$  du bain : une chaleur n'échauffe pas nécessairement un corps qui la reçoit.

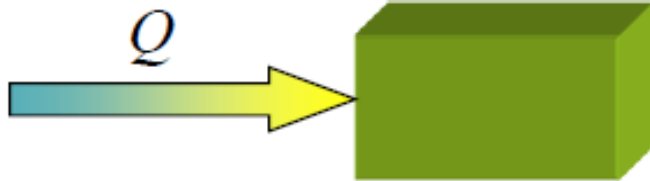
Ce n'est pas parce qu'un corps (ici le bain) reçoit de la chaleur que sa température augmente !!!

$$Q \rightarrow \Delta T = 0 !!!$$

# Chaleur et travail

## ○ Capacité calorifique:

La chaleur **reçue** par un système du milieu environnant sera comptée **positivement**



$$Q > 0$$

$T$  augmente

$$\Delta T > 0$$

La chaleur **cédée** par un système vers l'environnement sera comptée **négativement**



$$Q < 0$$

$T$  diminue

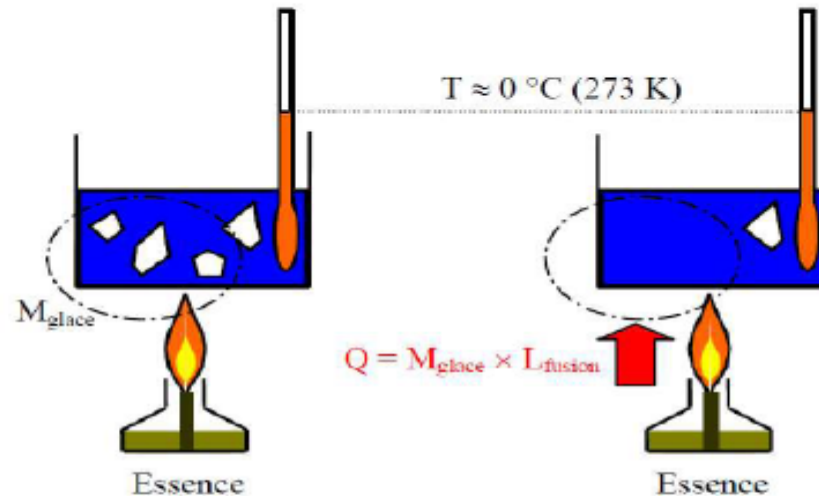
$$\Delta T < 0$$

# Chaleur et travail

## ○ Chaleur latente :

$$Q = m L$$

$$L = \left[ \frac{J}{kg} \right]$$



$$Q = m L_{\text{fusion}}$$

La chaleur reçue par la glace a servi à créer un changement de phase : **solide(glace) → liquide (eau)** et non à augmenter la température de la glace, cette chaleur est appelée **chaleur latente**.

*La chaleur latente est une chaleur que doit perdre ou gagner le corps pour **changer de phase** et non pour augmenter sa température.*

Un changement de phase s'effectue toujours à température et pression constantes

# Chaleur et travail

---

## ○ Chaleur latente :

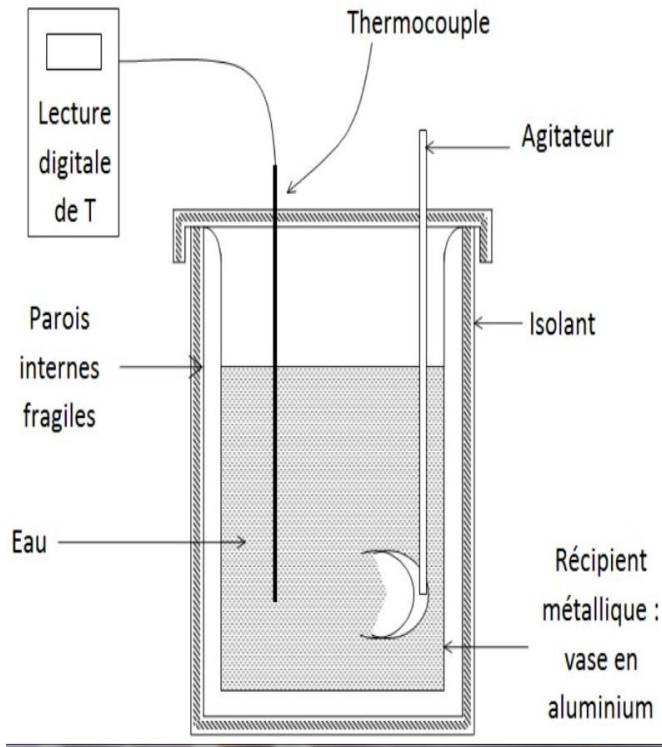
La chaleur latente de fusion de l'eau vaut:  $L_f = 333 \text{ Kj/Kg}$

La chaleur latente d'évaporation de l'eau vaut:  $L_v = 2258 \text{ Kj/Kg}$

Exo:

# Chaleur et travail

## ○ Le calorimètre :



Le calorimètre est un dispositif expérimental qui sert à mesurer les quantités de chaleurs, les chaleurs massiques etc...., il est rendu pratiquement adiabatique par une enveloppe isolante.

### Exemple:

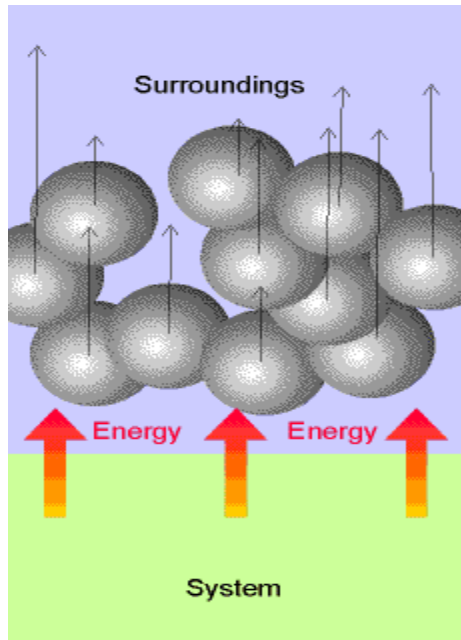
Détermination de la chaleur massique d'un corps solide par utilisation d'un calorimètre.



# Chaleur et travail

## ○ Travail :

Le travail est une forme d'énergie due à des actions d'origine diverses, mécanique, électrique ou magnétique.



$$P_{ex} \neq P_{in}$$

(déséquilibre de forces)

Une forme ordonnée de l'énergie car liée au déplacement macroscopique des points d'application des forces moyennes agissant sur les parois du système.

**travail**  $w$ =énergie échangée via  
mouvements ordonnés

# Chaleur et travail

---

## ○ Travail :

Le travail mis en jeu au cours d'une transformation élémentaire est égale au travail élémentaire des forces extérieures s'appliquant au système lors de cette transformation.

$$\delta W = \overrightarrow{F}_{ex} d\vec{l}$$

# Chaleur et travail

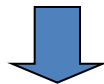
## Travail de changement de volume

Travail effectué par le gaz pour un déplacement  $dz$  du piston

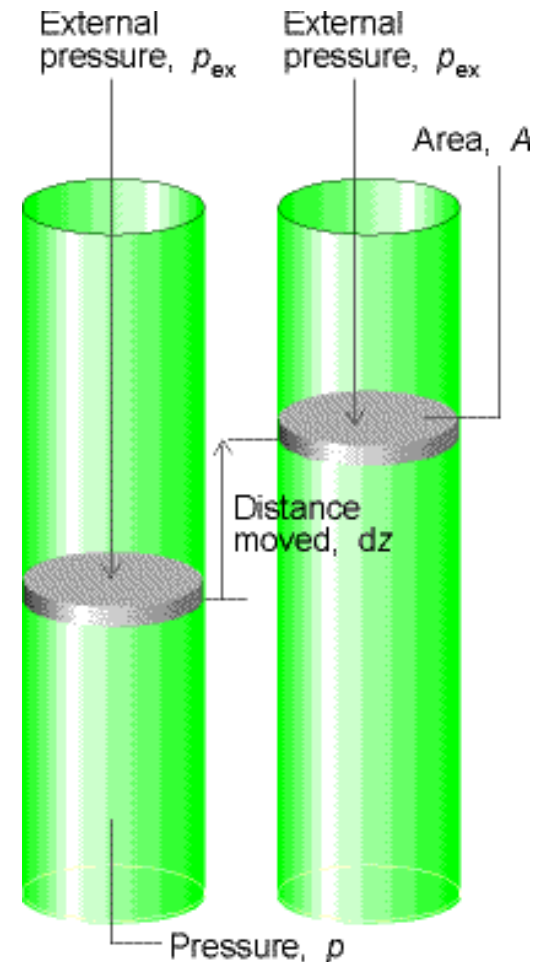
$$\delta w = \vec{F}_{ex} \cdot d\vec{z}$$

$$\vec{F} = P_{ex} A(-\vec{n}) = -P_{ex} A\vec{n}$$

$$d\vec{z} = dz \vec{n} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} d\vec{z} < 0 \leftrightarrow \text{compression} \\ d\vec{z} > 0 \leftrightarrow \text{détente} \end{cases}$$



$$\delta w = -P_{ex} A dz = -P_{ex} dV$$

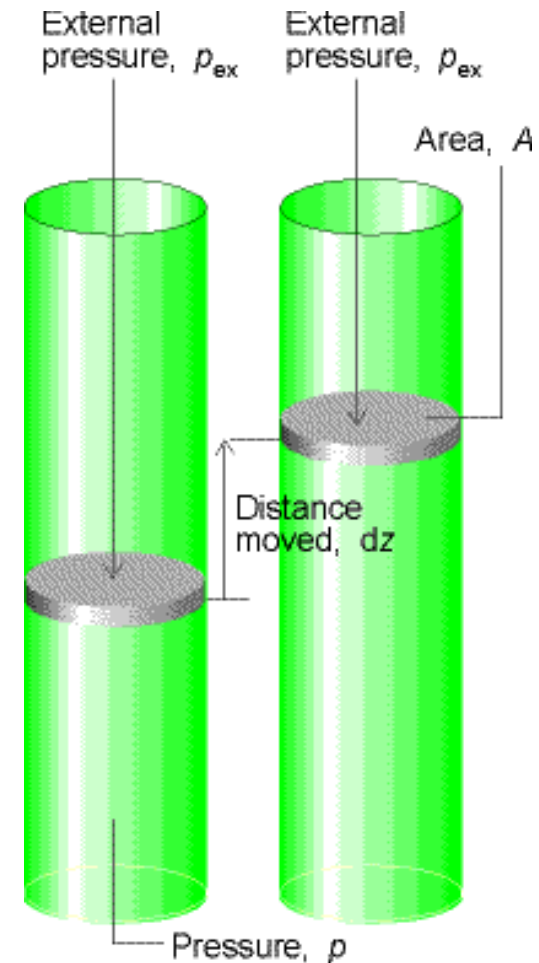


# Chaleur et travail

## Travail de changement de volume

Pour un déplacement fini  $\Delta z$

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$



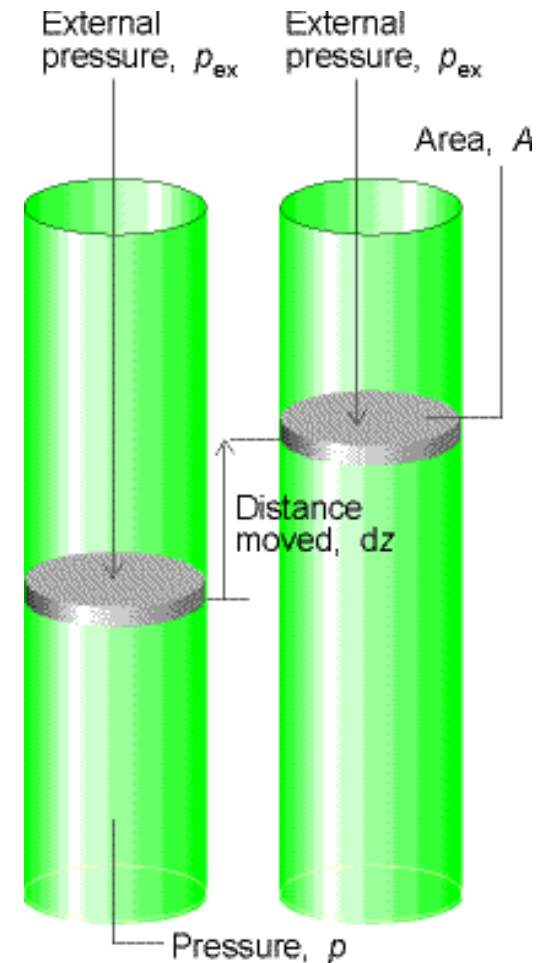
# Chaleur et travail

## Travail de changement de volume

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

Exemple 1:  $P_{ex} = 0$

$$w = 0$$



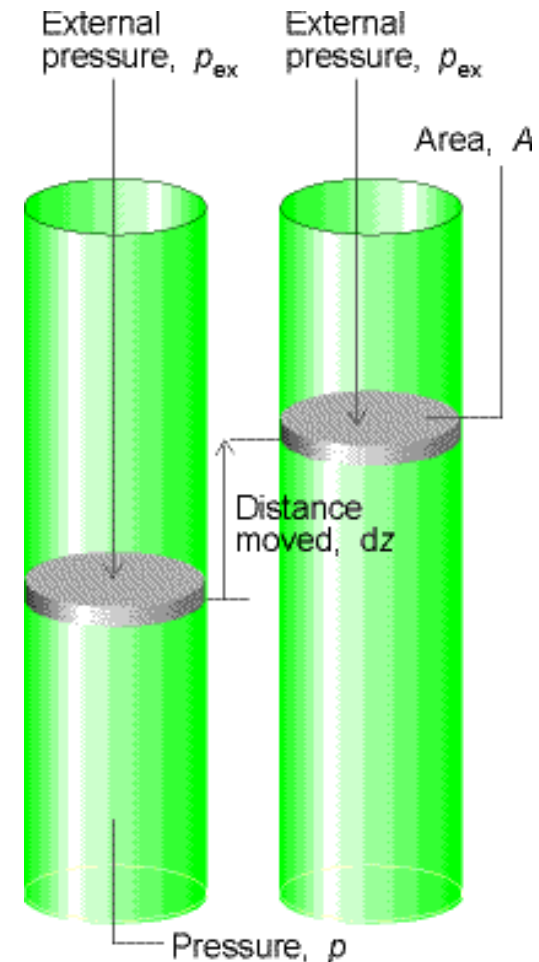
# Chaleur et travail

## Travail de changement de volume

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{ex} dV$$

Exemple 2:  $P_{ex} = \text{constante}$

$$w = -P_{ex} (V_2 - V_1) = -P_{ex} \Delta V$$



# Chaleur et travail

## Travail de changement de volume

$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{\text{ex}} dV$$

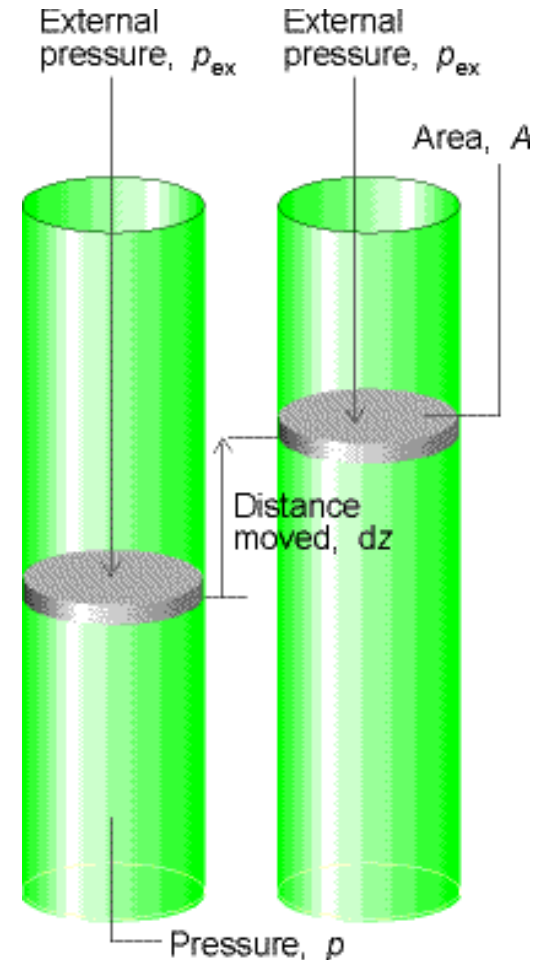
Exemple 3:  $P_{\text{ex}} = P$  à  $T = \text{const}$

$$w = - \int_{\text{chemin}} P dV$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

pour un gaz parfait

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$



## Application

Soit une mole de gaz subissant une compression quasi statique et isotherme de  $(P_0, T_0)$  à  $(2P_0, T_0)$ . Donner l'expression du travail reçu par le gaz selon qu'il s'agit :

1. d'un gaz parfait (on exprimera  $W$  en fonction de  $T_0$ );
2. d'un gaz de Van der Waals :  $(P + a/V^2)(V - b) = RT$  (on exprimera  $W$  en fonction de  $V_i$  et  $V_f$  les volumes dans l'état initial et l'état final).