



Université Internationale
de Casablanca

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Nous innovons pour votre réussite !

Cours

Thermodynamique

Filière **CPI2**

Session **S3**



Université Internationale
de Casablanca

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Nous innovons pour votre réussite !

Vocabulaires thermodynamiques, statique des fluides

La Thermodynamique et la Thermique

La **thermodynamique** permet de prévoir la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec l'extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre.

La **thermique** (ou thermocinétique) se propose de décrire quantitativement (dans l'espace et dans le temps) l'évolution des grandeurs caractéristiques d'un système, en particulier la température, entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final.

OBJECTIFS

OBJECTIFS GÉNÉRAUX

- L'un des objectifs essentiels de la thermodynamique, à l'origine, est d'étudier les machines thermiques (le réfrigérateur, la voiture, le train, la centrale électrique, ...) ce qui est aussi l'objectif de ce cours.
- 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

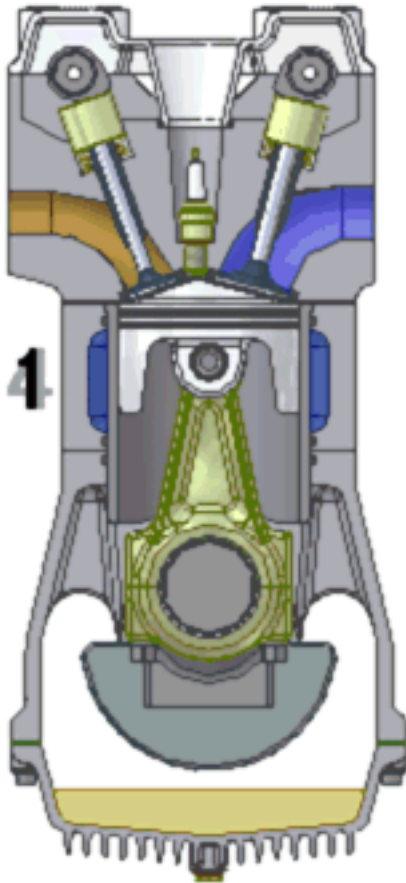
OBJECTIFS

OBJECTIFS SPÉCIFIQUES

- 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

OBJECTIFS:

DOMAINES D'APPLICATIONS: CYCLE DE BEAU DE ROCHAS.



Cycle quatre temps à allumage commandé

1: admission

2: compression

3: combustion

4: échappement

PLAN DU COURS

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

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%

Pré-requis

- Notion de fonction de plusieurs variables et de dérivées partielles.

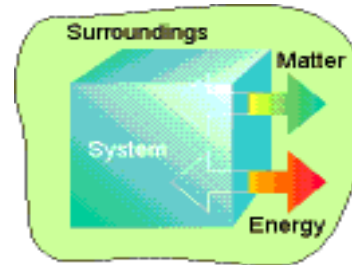
Références

- Sonntag, Borgnakke, Van Wylen, « Fundamentals of Thermodynamics », *fifth edition*, JOHN WILEY & SON
- J.N. Foussard, E. Julien et S. Mathé, Thermodynamique - Bases et applications (2ème édition), Dunod, 2010, ISBN : 978-2-10-053078-6.

SYSTÈME+ENVIRONNEMENT=UNIVERS

Systeme : ensemble réel ou imaginaire délimité par une surface à travers laquelle se font les échanges.

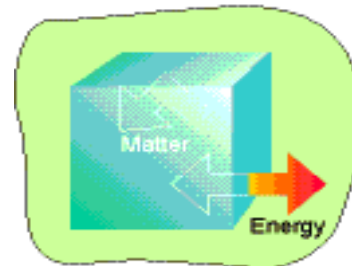
Systeme ouvert. Il échange de matière et de l'énergie.



(a) Open

Systeme ouvert

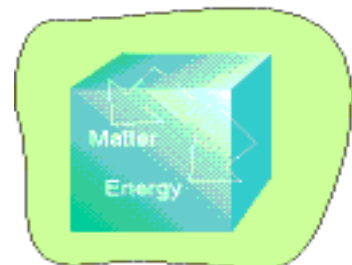
Systeme fermé : contraire de système ouvert. Il n'échange pas de matière (mais il peut échanger de l'énergie).



(b) Closed

Systeme fermé

Systeme isolé : n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. Il est le plus souvent fermé.



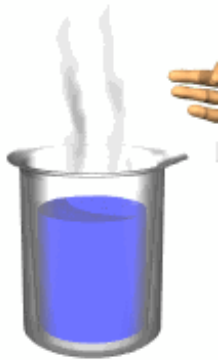
(c) Isolated

Systeme isolé

Types de systèmes:

Système ouvert

échange de chaleur,
travail, matière avec
le milieu extérieur



Système fermé

Pas de transfert de
matière avec
l'extérieur



Types de systèmes:

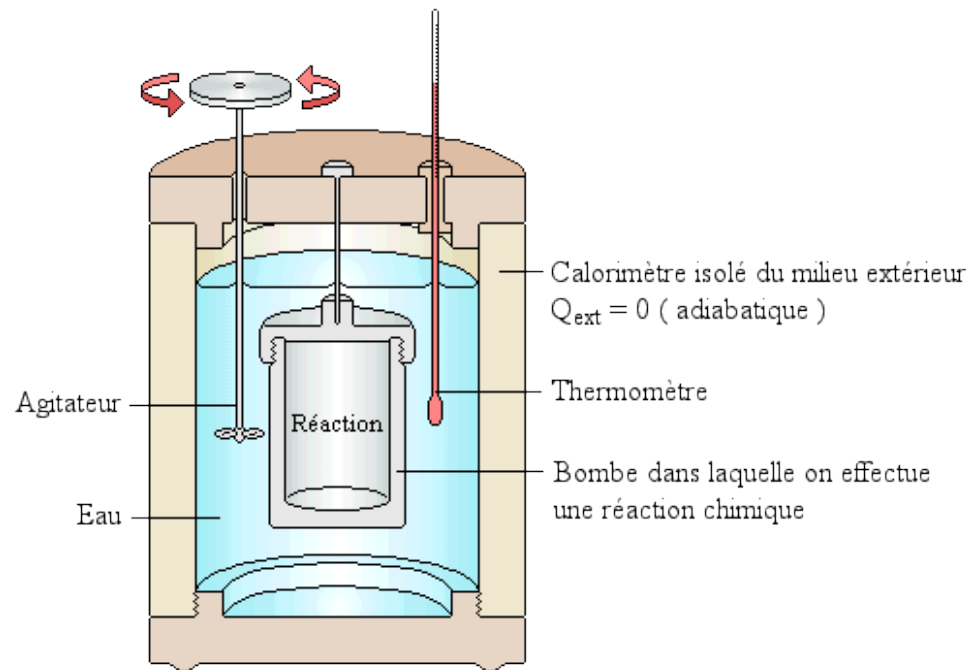
Système isolé

Pas de transfert de chaleur, travail, matière



Système diathermique

Pas de transfert de travail et de matière avec l'extérieur

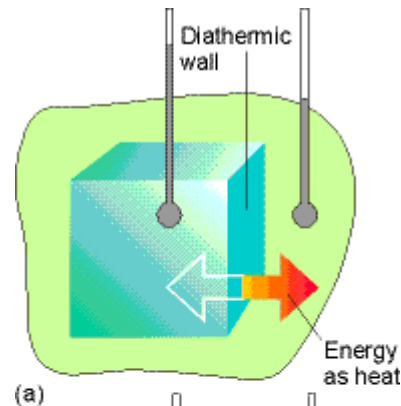


SYSTÈME+ENVIRONNEMENT=UNIVERS

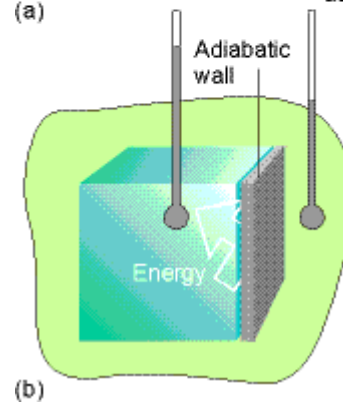
Système : ensemble réel ou imaginaire délimité par une surface à travers laquelle se font les échanges.

Paroi diatherme :
perméable à l'échange
de chaleur

Paroi adiabatique :
imperméable à
l'échange de chaleur.



Système diathermique



Système adiabatique

Transformation adiabatique : pas d'échange de chaleur avec l'extérieur.

Transformation isotherme : pas de changement de température.

Transformation isobare : pas de changement de pression.

Transformation isochore : pas de changement de volume.

Paroi adiabatique : imperméable à l'échange de chaleur.

Paroi diatherme : perméable à l'échange de chaleur

Etat d'équilibre : état vers lequel le système tend à aller (ou à revenir).

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

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^{-1}

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

Décrire l'état d'un système macroscopique Σ , 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 et la quantité de matière sont les variables d'état les plus couramment nécessaires.

ÉTAT THERMODYNAMIQUE:

Spécifié par **variables d'état**: T, P, V, n (n=composition)

Variables thermodynamiques et unités

T en K

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

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ pa}, \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pa}, \quad 1 \text{ torr} = 1/760 \text{ atm}$$

V en m³ (SI) ou en l

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

n en mol/m³ ou mol/l

énergie: en j ou kj/mol ou kcal/mol ou l.atm ou ev ...

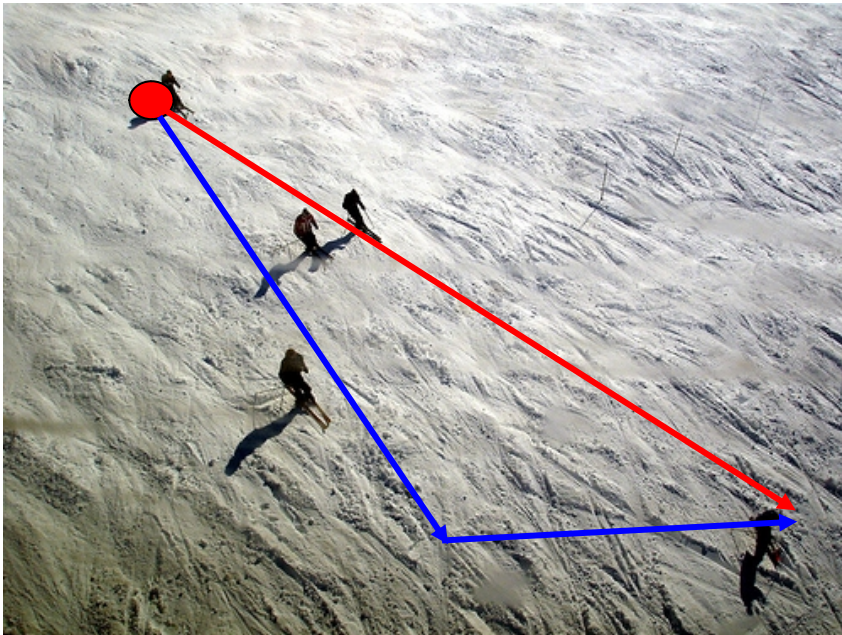
r = n_a k_b en j.k⁻¹.mol⁻¹ ou l.atm.k⁻¹.mol⁻¹

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

Etat d'un système

B. Grandeurs physiques (d'état)

On dit d'une grandeur qu'elle est une **grandeur d'état** si, lors d'une transformation de l'état initial A à l'état final B, sa variation est indépendante du chemin parcouru pour aller de l'état A vers l'état B.



$E_p?$

Mais pas la distance parcourue

- **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: $PV = nRT$)

Grandeurs physiques

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:

$$X = \sum x_i$$

m , V , n , U (énergie interne),
 F (énergie de Helmholtz),
 H (enthalpie), G (énergie de Gibbs), S (entropie)

$$m = \sum m_i; V = \sum v_i; n = \sum n_i$$

Grandeurs intensives:

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

T , p , p_i , x_i (fraction molaire), ρ ,
 μ (potentiel chimique)



Grandeurs molaires:

$$M = \frac{m}{\sum n_i} \quad \text{masse molaire}$$

$$V = \frac{V}{\sum n_i} \quad \text{volume molaire}$$

- **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**: Propriété du système ne dépendant que de son état actuel, pas de son histoire.

- Fonctions d'état vs. fonctions de passage:
- Fonction d'état: **Les équations d'état** sont les relations qui existent entre ces paramètres.

$$P=f(T, V)$$

Ex: $E(T,V,n)$, P , V , n , $H(P,T,n)$, $S(T,V,n)$

- Fonction d'état **extensive**: dépend de n
- Fonction d'état **intensive**: indépendant de n
- **Fonction de passage**: dépend de l'histoire, du déroulement d'un processus (du chemin suivi)

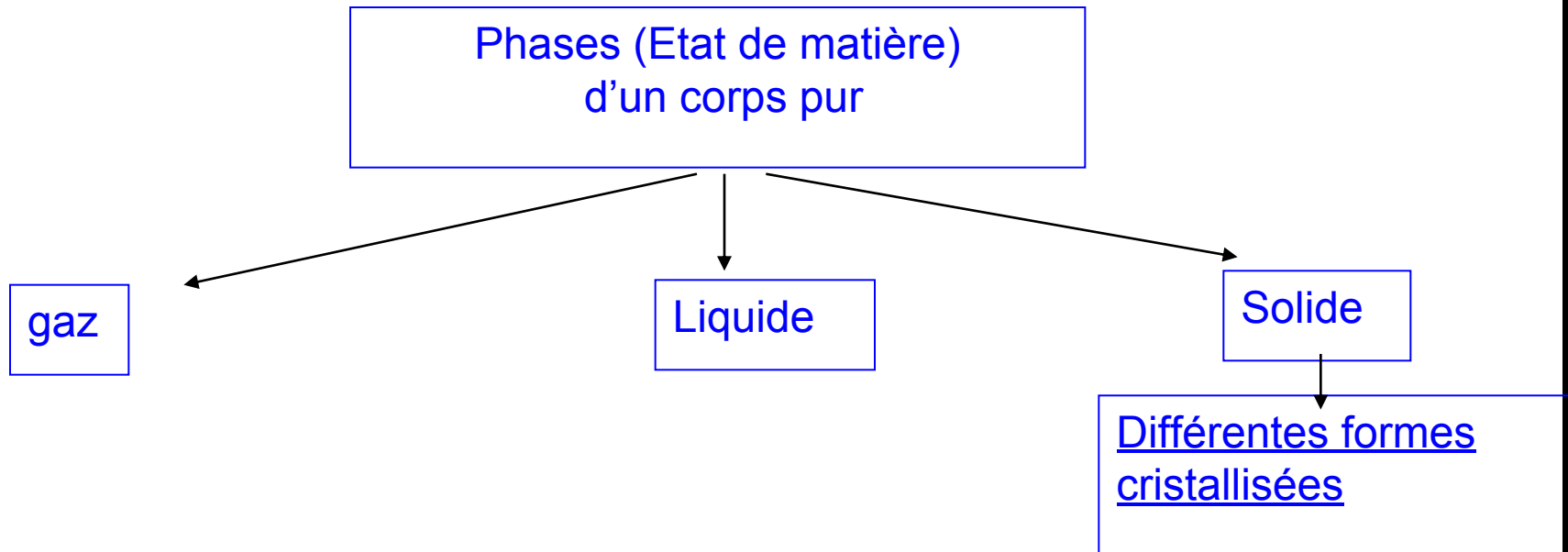
Ex: W (travail), q (chaleur)

Processus: chemin suivi dans une transformation

- **Cyclique:** état final=état initial
- **Isotherme:** $T = \text{constante}$
- **Isobare:** $P = \text{constante}$
- **Isochore:** $V = \text{constante}$
- **Adiabatique:** $q=0$

C. Notion d'une phase

une phase est un milieu dans lequel les paramètres varient de manière continue.



À l'équilibre, un corps pur ne peut être que dans une phase donnée.

Phase continue est une partie du système qui est séparée des autres parties du système mécaniquement par des surfaces de séparation.

Par exemple:



Phase discontinue est un ensemble de substances qui possèdent les mêmes propriétés thermodynamiques et la même composition.

Par exemple: émulsion



Mélange de corps purs

```
graph TD; A[Mélange de corps purs] --> B[un mélange liquide-liquide (émulsion)]; A --> C[un mélange liquide-gaz (aérosol),]; A --> D[Un mélange de deux poudres (deux phases solides différentes)];
```

un mélange liquide-liquide (émulsion)

un mélange liquide-gaz (aérosol),

Un mélange de deux poudres (deux phases solides différentes)

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).

Systeme homogène contient une seule phase (gaz, liquides miscibles, solide)



Systeme hétérogène contient plusieurs phases (liquides non miscibles, plusieurs solides)



Un ensemble complet de paramètre thermodynamique est suffisant pour définir l'état du système. **Les équations d'état** sont les relations qui existent entre ces paramètres.

$$P=f(T, V)$$

Par exemple : Pour un échantillon de gaz parfait contenant n moles, la connaissance de P et V est suffisante pour décrire le système. En effet la température est déduite de l'équation d'état caractéristique des gaz parfaits :

$$PV=n R T = n \mathcal{N}_A k_B T \text{ pour une mole de gaz}$$

\mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro ($= 6.02 \cdot 10^{23}$ entités élémentaires / mole)

k_B est la constante de Boltzmann

$R = \mathcal{N}_A k_B$ la constante des gaz parfaits.

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.

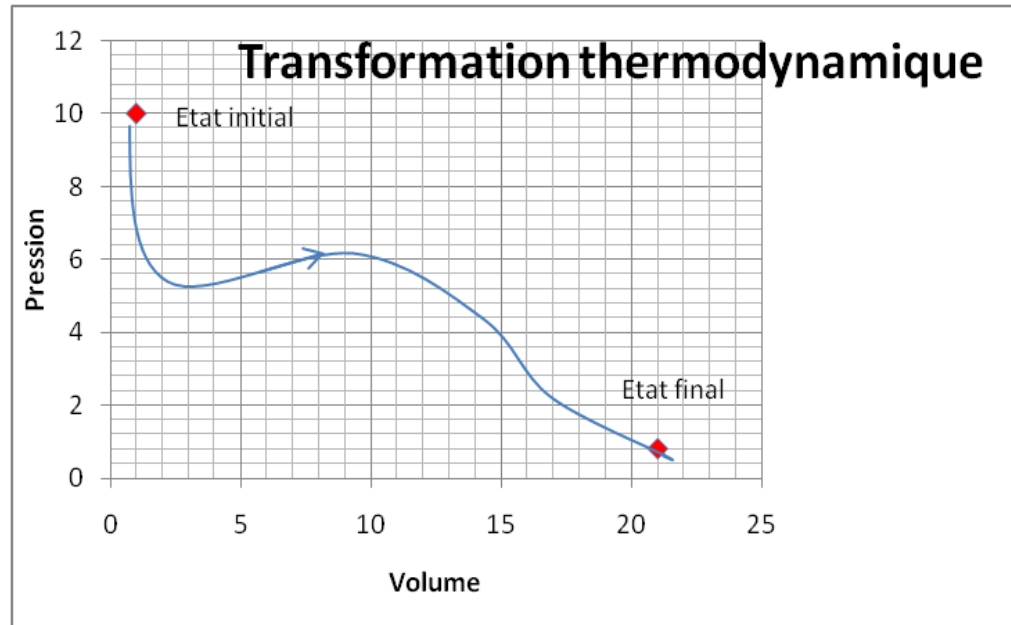
On est alors en mesure de connaître par exemple la variation infinitésimale de P à partir des variations infinitésimales de T et de V :

Formule mathématique pour une fonction à deux variables $f(x,y)$:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$
$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Un système peut subir des transformations qui l'amène d'un **état initial** caractérisé par des variables d'état ou coordonnées thermodynamiques (P_i, V_i, T_i, \dots) à un autre **état final** caractérisé par d'autres variables d'état ou coordonnées thermodynamiques (P_f, V_f, T_f, \dots), il va alors passer d'un état initial vers un état final en passant par des états intermédiaires plus ou moins bien définis.

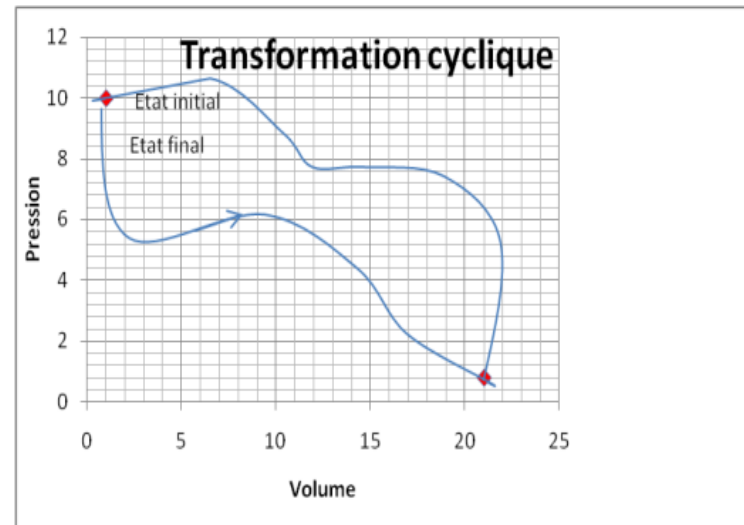
Lors de ce **changement d'état** ou **transformation** thermodynamique des échanges d'énergies ont lieu entre le système et le milieu extérieur. Au cours d'une transformation, un système passe par une suite d'états intermédiaires entre l'état initial et l'état final.



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**.

Si le système se trouve dans un état final identique à l'état initial, la transformation est dite **cyclique**.



Transformations quasi-statiques

Une transformation **quasi-statique** est une transformation lente, composée d'une suite continue d'états d'équilibre infiniment voisins, allant de l'état initial à l'état final. L'équilibre mécanique et thermique à chaque instant t de la transformation entre un fluide (de pression P et de température T à l'instant t) et le milieu extérieur (de pression P_e et de température T_e à l'instant t) impose : $P = P_e$ au niveau de toute paroi mobile et $T = T_e$ au niveau la paroi, c'est-à-dire que la transformation est très lente, pratiquement statique et que l'on peut considérer qu'à chaque instant on a un équilibre entre le système et le milieu extérieur.

*Transformations **réversible** ou **irréversible***

Les transformations thermodynamiques peuvent être réversibles ou irréversibles.

✓ Pour être **réversible**, il faut, condition nécessaire mais non suffisante, que la transformation soit infiniment lente. Elle sera alors formée d'une suite d'états d'équilibre. Toute transformation réversible est quasi-statique. Par contre l'inverse n'est pas vrai.

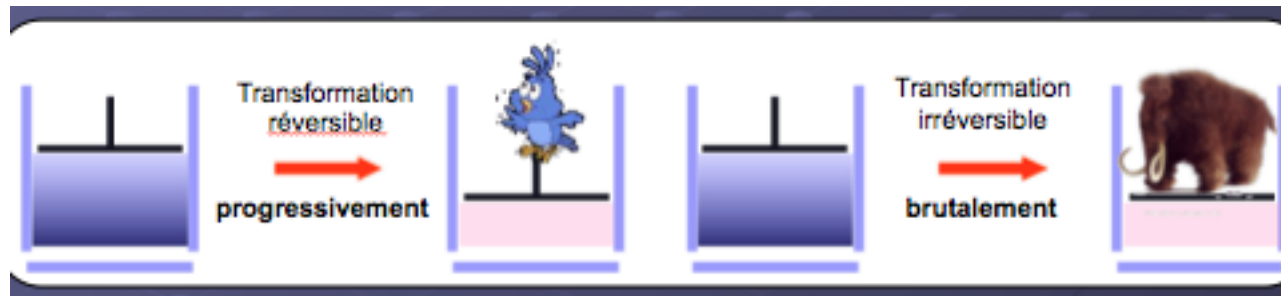
Ces transformations réversibles ne sont pas réelles, mais c'est le cas idéal pour les calculs en thermodynamique.

✓ Une transformation **irréversible** se traduit par une brusque rupture d'un état d'équilibre initial. Il n'est alors pas possible de définir la température T et la pression P du système à chaque instant. On ne connaît précisément que leurs valeurs dans l'état initial et final.

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.

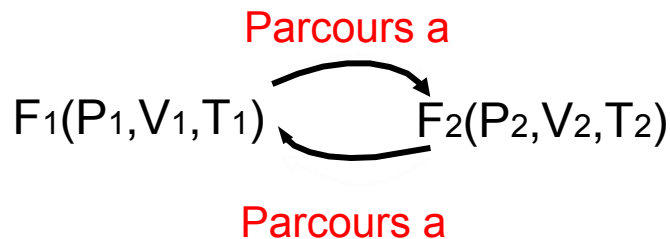
L'équation d'état (principe zéro) est vérifiée à tout moment car on se trouve toujours à l'équilibre (en fait, on ne s'en écarte qu'imperceptiblement).

Une transformation est **irréversible** dans tout autre cas.



Fonctions d'état

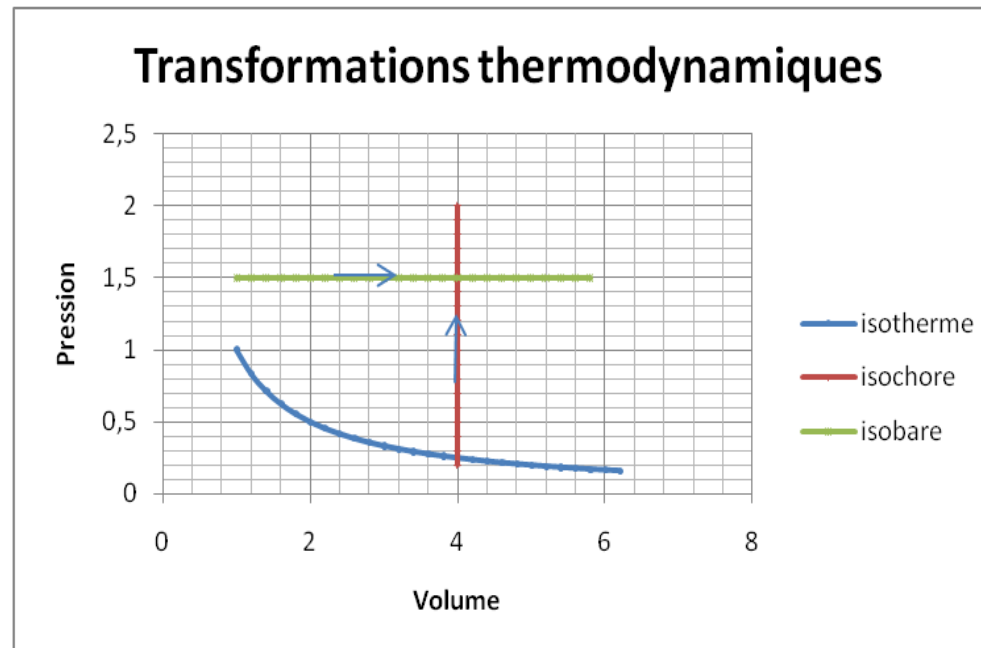
Une fonction (F) est une fonction d'état si la valeur qu'elle prend pour un système défini par ses variables d'état (P, V, T) **dépend uniquement des valeurs** de ces variables d'état et **non du chemin suivi** pour y arriver.



Quelques transformations particulières

- isobare	la pression du système P reste constante lors de la transformation.
- isotherme	la température du système T reste constante lors de la transformation
- monotherme	les échanges de chaleur ont lieu avec un thermostat à température extérieure constante, T_e .
- isochore	le volume du système reste constant lors de la transformation (parois indéformables).
- adiabatique	le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.
- cyclique	l'état final coïncide avec l'état initial.
- polytropique	Transformation réelle, intermédiaire entre l'isotherme et l'adiabatique.

Quelques transformations particulières



Soit $du(x,y)$ une différentielle totale exacte des deux variables x,y ; on a alors :

$$du = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

avec

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Cette condition est nécessaire pour que du soit une différentielle totale exacte (d.t.e) : C'est-à-dire :

$$M = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \quad \text{et} \quad N = \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x$$

Et dans ce cas on pourra écrire :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x dy$$

Si on considère une différentielle $du(x,y,z)$ de trois variables (x, y, z) ;

$$du = M(x, y, z)dx + N(x, y, z)dy + P(x, y, z)dz$$

si du est une d.t.e alors :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial N}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_{x,z}$$

Et dans ce cas, on pourra écrire :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

Si $f(x,y,z) = 0$, alors $df = 0$:

On peut d'ailleurs toujours écrire une fonction sous cette forme, exemple $PV = nRT$ d'où $PV - nRT = 0$; c'est-à-dire $f(P,V,n,T) = 0$, on en déduit que :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad (1)$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \quad (2)$$

On remplace le dy de la formule (1) par son expression de la formule (2) et on obtient :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (3)$$

On développe, on réduit et on obtient :

$$dx \left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right] - dz \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] = 0$$

On en déduit alors que chaque coefficient placé devant **dx** et **dy** doit être nul et on obtient :

$$1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0 \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \quad (6)$$

A partir de l'équation (5) ; on obtient :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$$

A partir de l'équation (6) ; on obtient :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

On peut appliquer cette formule en thermodynamique, les trois variables x, y, z sont P, V et T : pression, volume et température, on obtient alors :

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

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 thermoélastiques.

✓ *Le coefficient de dilatation volumique isobare α*

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

$[\alpha] = \theta^{-1}$ dimension de α : inverse d'une température ;
unité : Kelvin⁻¹

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de température à pression constante.

✓ *Le coefficient de compression isochore β*

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

$[\beta] = \theta^{-1}$ dimension de β : inverse d'une température ;
unité : Kelvin⁻¹

Ce coefficient représente la variation relative de pression résultant d'une variation de température à volume constant.

✓ *Le coefficient de compressibilité isotherme χ_T*

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

Le coefficient χ_T est **positif**.

$[\chi_T]$ a la dimension de l'inverse d'une pression ;
unité : Pascal⁻¹

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de pression à température constante.

Les coefficients thermoélastiques sont liés par la relation :

$$P\beta\chi_T = \alpha$$

Ceci se démontre facilement en utilisant la relation mathématique des trois dérivées partielles en remplaçant x , y , z par P , V et T .

État thermodynamique:

-Spécifié par **variables d'état**: T, P, V, n (n=composition)

Variables thermodynamiques et unités

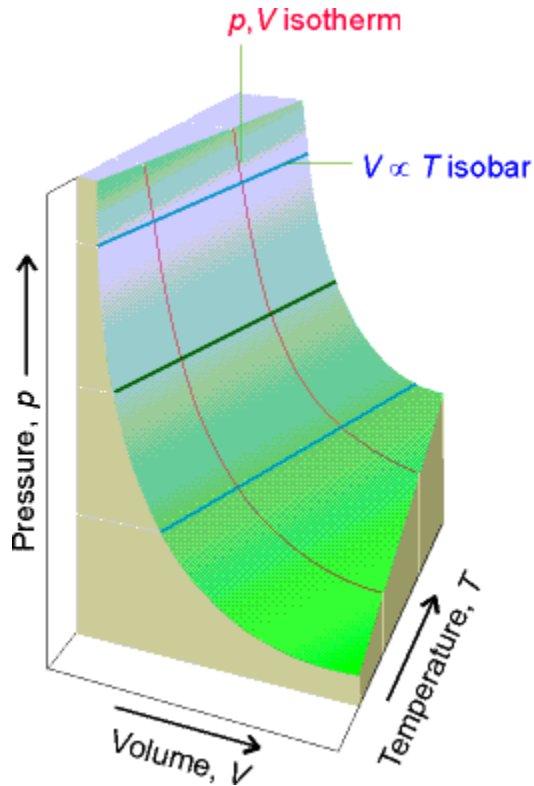
- T en **K**
- P en **Pa (SI)** ou en **bar** ou en **atm** ou en **Torr**
 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Torr} = 1/760 \text{ atm}$
- V en **m³ (SI)** ou en **l**
 $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
- n en **mol/m³** ou **mol/l**
- **Énergie**: en **J** ou **kJ/mol** ou **kcal/mol** ou **l.atm** ou **eV** ...
- **R = N_A k_B** en **J.K⁻¹.mol⁻¹** ou **l.atm.K⁻¹.mol⁻¹**
 $R = 8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,20578 \times 10^{-2} \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- **État** thermodynamique:
 - 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: $PV=nRT$)

Équations d'état d'un gaz

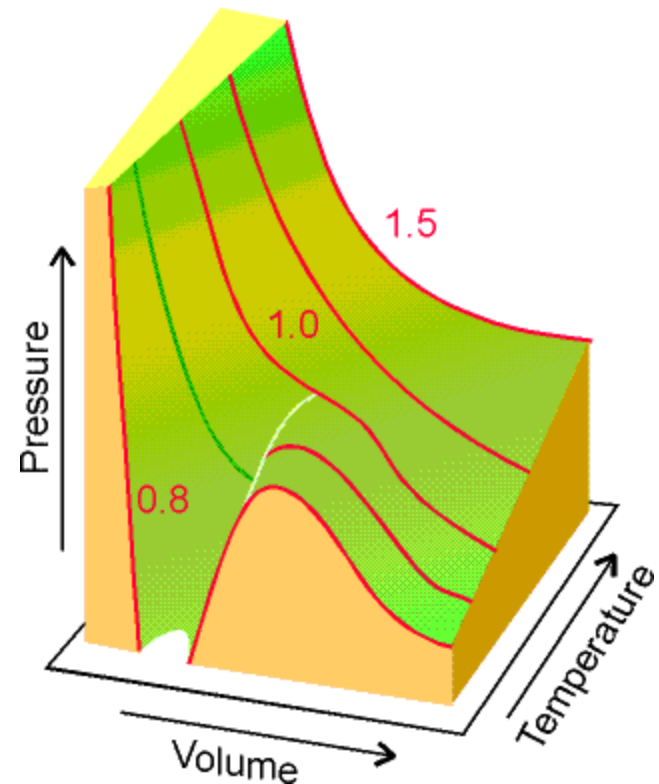
- gaz parfait

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



- gaz de van der Waals

$$P = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$



Équations d'état d'un gaz

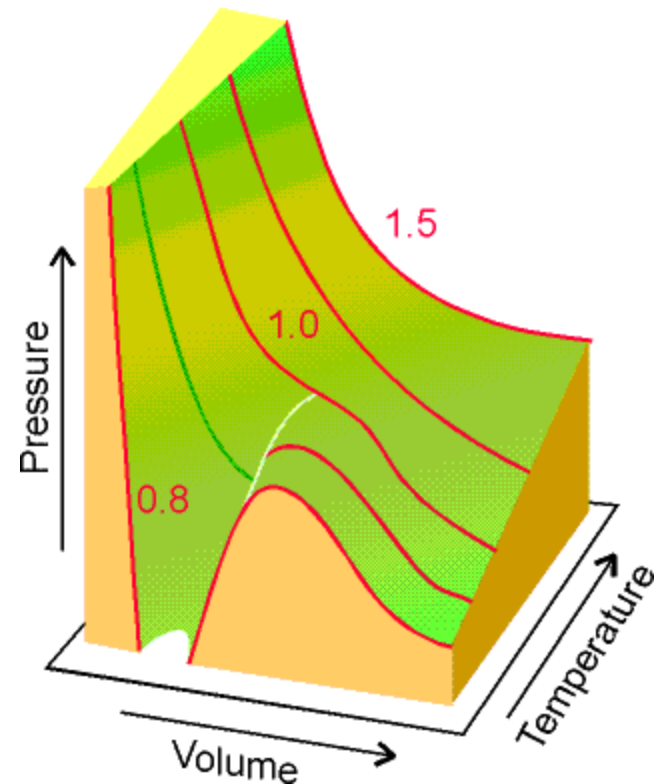
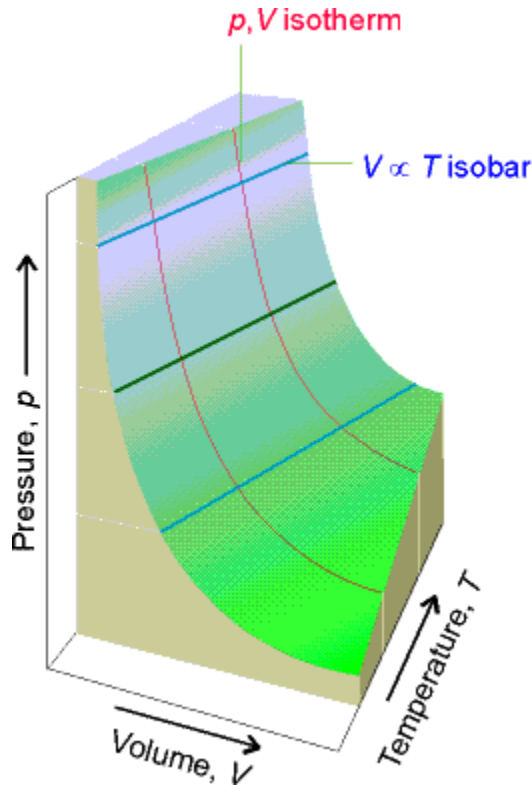
- gaz parfait

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

- gaz de van der Waals

$$P = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

Paramètres de VdW



Coefficients de Van der Waals

Table 1.6 van der Waals constants

	$a/(\text{L}^2 \text{ atm mol}^{-1})$	$b/(10^{-2} \text{ L mol}^{-1})$		$a/(\text{L}^2 \text{ atm mol}^{-1})$	$b/(10^{-2} \text{ L mol}^{-1})$
Ar	1.363	3.219	H ₂ S	4.490	4.287
C ₂ H ₄	4.530	5.714	He	0.03457	2.370
C ₂ H ₆	5.562	6.380	Kr	2.349	3.978
C ₆ H ₆	18.24	11.54	N ₂	1.408	3.913
CH ₄	2.283	4.278	Ne	0.2135	1.709
Cl ₂	6.579	5.622	NH ₃	4.225	3.707
CO	1.505	3.985	O ₂	1.378	3.183
CO ₂	3.640	4.267	SO ₂	6.803	5.636
H ₂	0.2476	2.661	Xe	4.250	5.105
H ₂ O	5.536	3.049			

Data: HCP, JL

Concepts de base

- **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**: Propriété du système ne dépendant que de son état actuel, pas de son histoire.

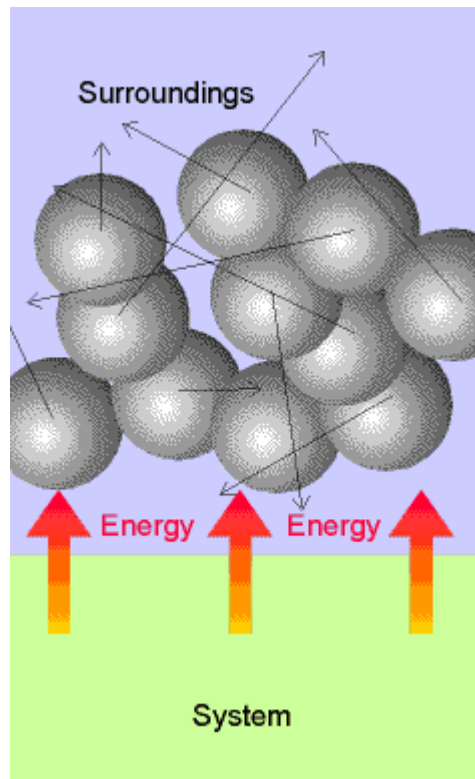
Concepts de base

- Fonctions d'état vs. fonctions de passage:
 - Fonction d'état:
 - Ex: $E(T, V, n)$, P , V , n , $H(P, T, n)$, $S(T, V, n)$*
 - Fonction d'état **extensive**: dépend de n
 - Fonction d'état **intensive**: indépendant de n
 - **Fonction de passage**: dépend de l'histoire, du déroulement d'un processus (du chemin suivi)
 - Ex: W (travail), q (chaleur)*

Concepts de base

- **Processus**: chemin suivi dans une transformation
 - *Cyclique*: état final=état initial
 - *Isotherme*: $T = \text{constante}$
 - *Isobare*: $P = \text{constante}$
 - *Isochore*: $V = \text{constante}$
 - *Adiabatique*: $q=0$

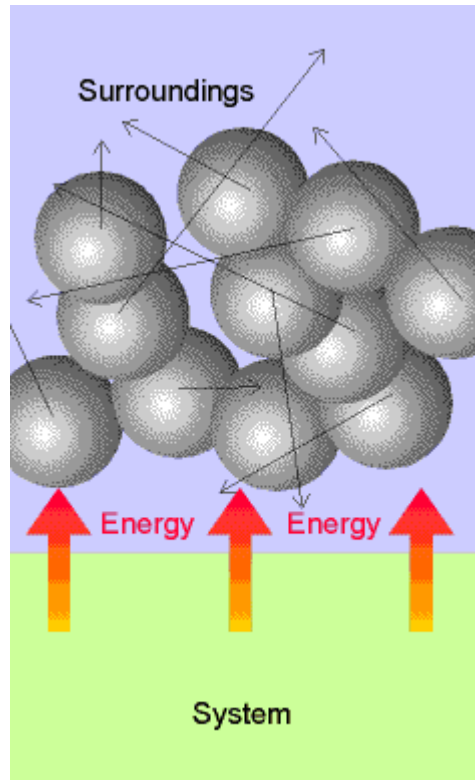
TRAVAIL ET CHALEUR



chaleur q =énergie échangée
via **mouvements désordonnés**

TRAVAIL ET CHALEUR

$T_{ex} \neq T_{in}$
(déséquilibre de
température)

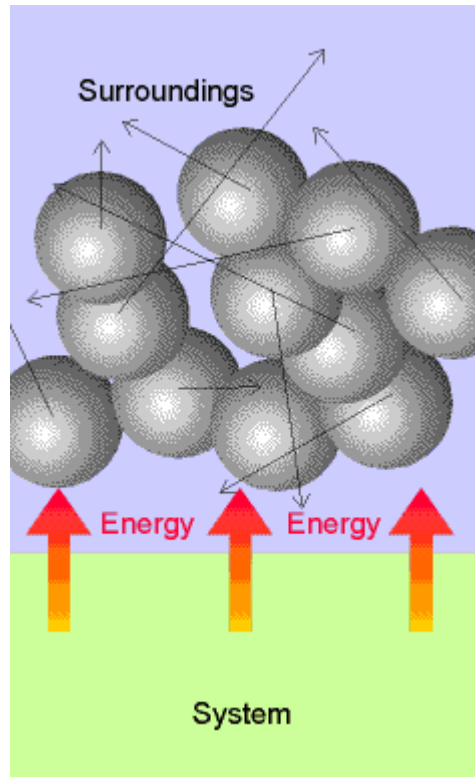


chaleur q =énergie échangée
via **mouvements désordonnés**

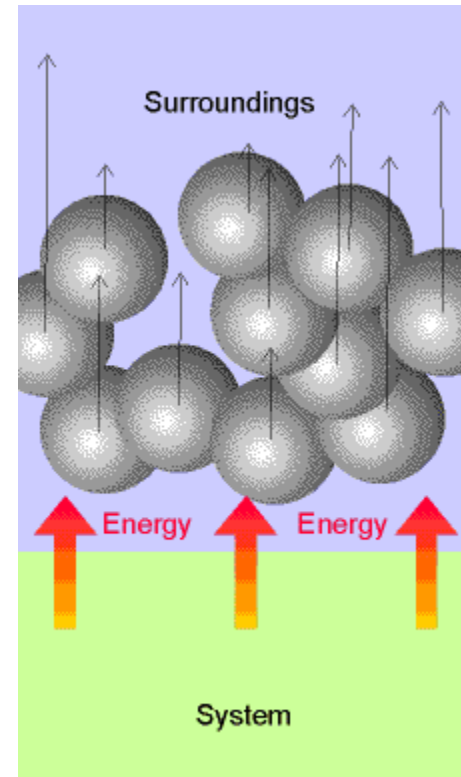
TRAVAIL ET CHALEUR

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

(déséquilibre de
température)



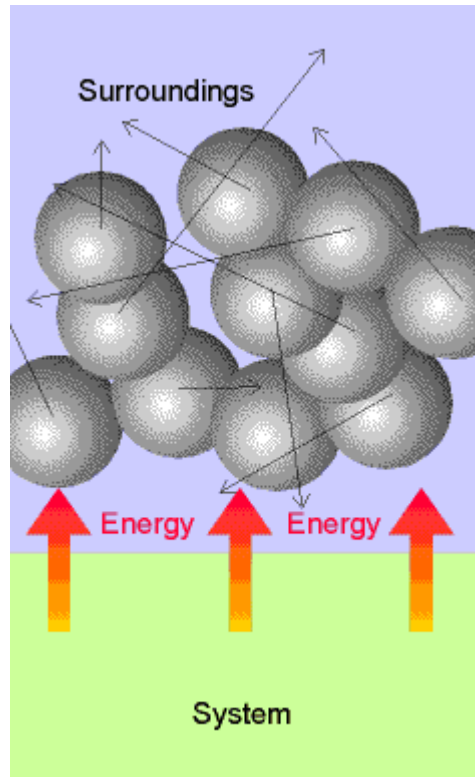
chaleur q =énergie échangée
via **mouvements désordonnés**



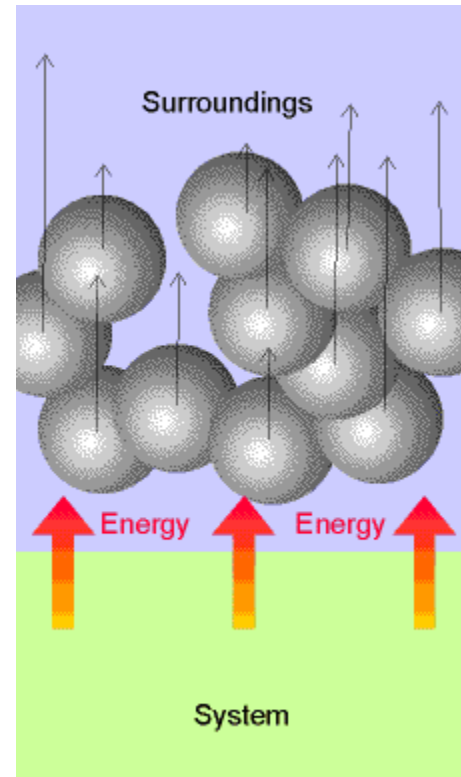
travail w =énergie échangée via
mouvements ordonnés

TRAVAIL ET CHALEUR

$T_{ex} \neq T_{in}$
(déséquilibre de
température)



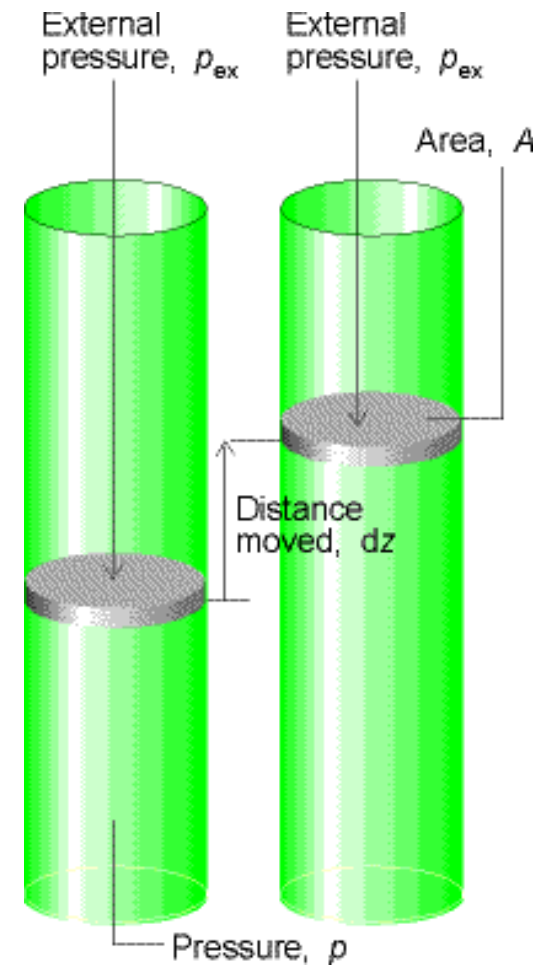
chaleur q =énergie échangée
via mouvements désordonnés



$P_{ex} \neq P_{in}$
(déséquilibre de forces)

travail w =énergie échangée via
mouvements ordonnés

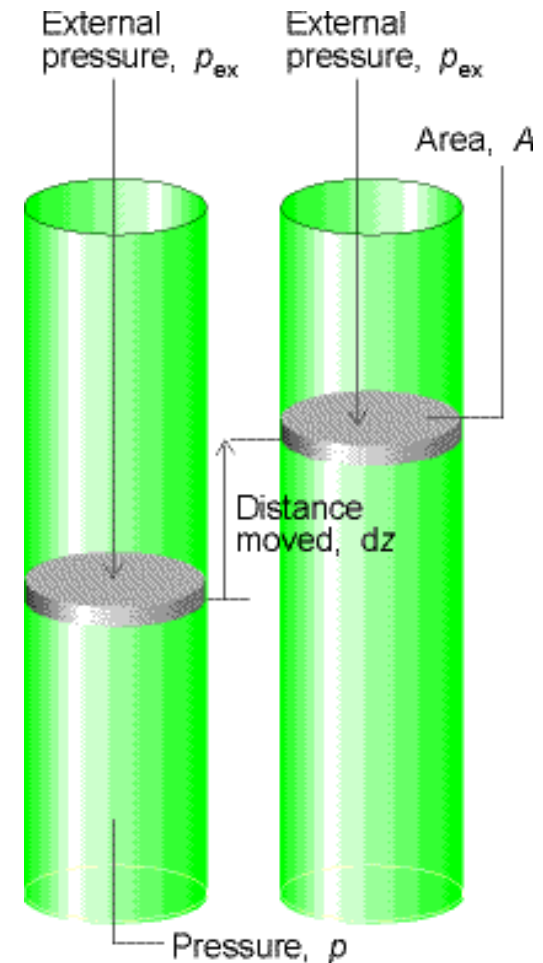
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

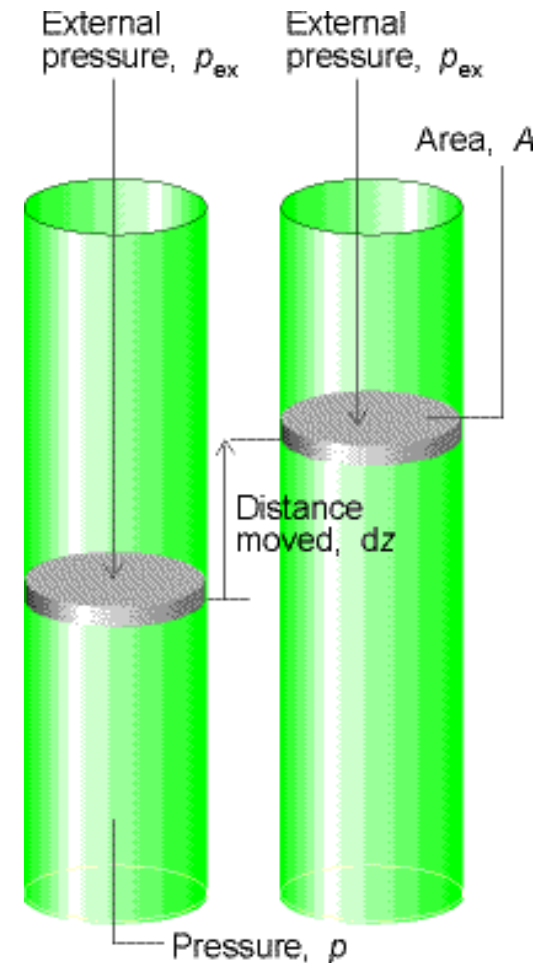


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

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



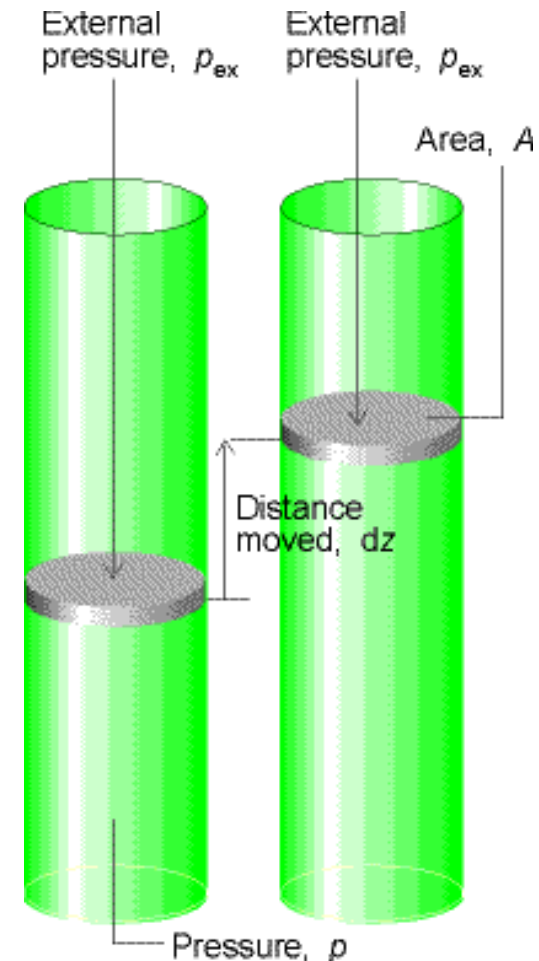
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

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

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

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



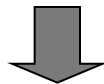
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

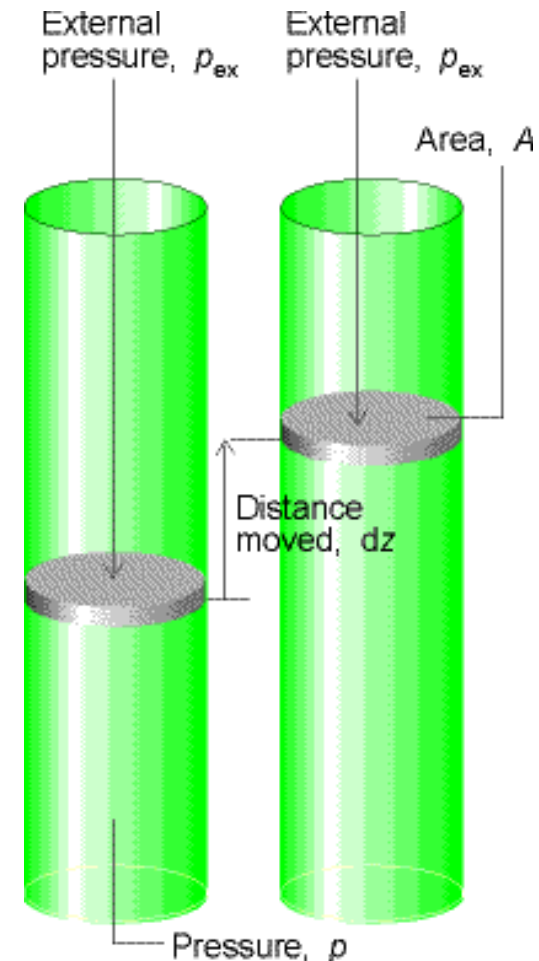
$$\delta w = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

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

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



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



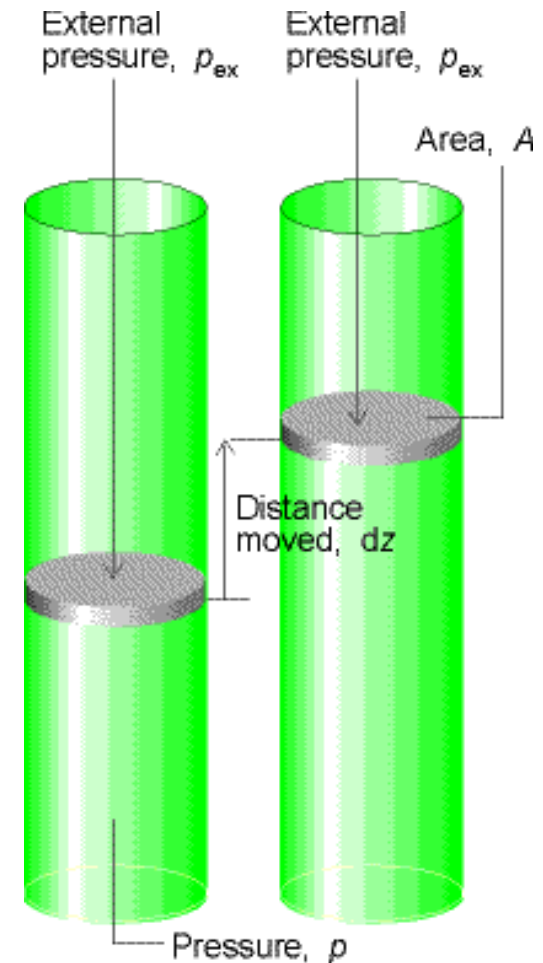
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

Travail effectué par le système (gaz)
pour un déplacement dz du piston

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

Pour un déplacement fini Δz

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

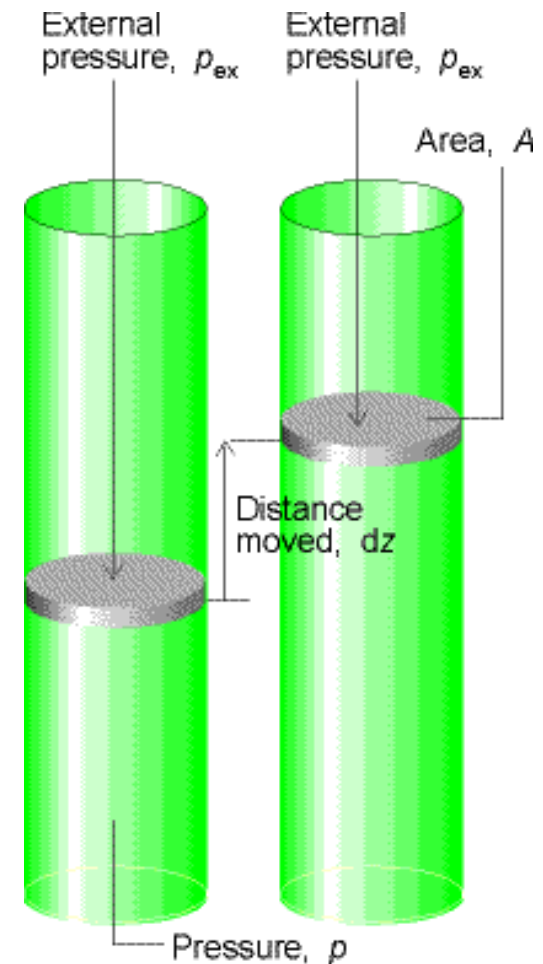


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

Exemple 1: $P_{ex} = 0$

$$w = 0$$

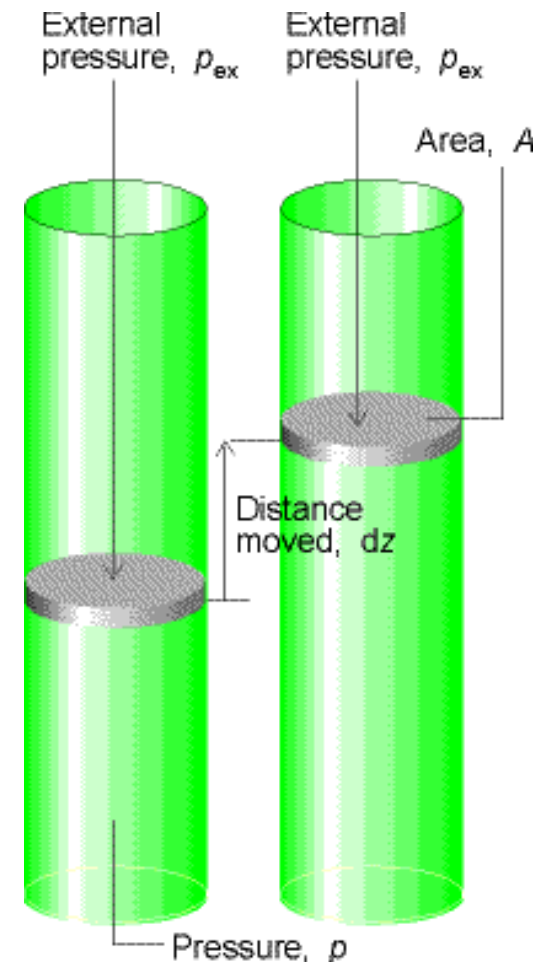


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

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

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



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

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

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

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \downarrow \quad \text{pour un gaz parfait}$$

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

