



Université Internationale
de Casablanca

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Nous innovons pour votre réussite !

COURS

THERMODYNAMIQUE

Filière **CPI2**

Session **S3**



La thermodynamique est la science des échanges d'énergie entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de la transformation de la matière.



Qu'est-ce que la thermodynamique ?

C'est la science qui étudie les transformations d'énergie

Pourquoi étudie-t-on la thermodynamique ?

Ce n'est pas seulement un exercice scolaire !

La transformation d'une certaine forme d'énergie en une autre, et le rendement de cette transformation, sont d'une importance capitale.

La maîtrise de l'énergie a toujours été un enjeu capital dans nos sociétés.
Aujourd'hui plus encore : crise du pétrole, recherche de nouvelles énergies, recherche de rendements énergétiques élevés.

Quelques conversions d'énergie (concernant uniquement l'énergie chimique)

| | Electrique | Rayonnante | Thermique | Mécanique |
|----------|-------------|---------------------------------|-----------------------------|---|
| Chimique | piles | Chimi-luminescence | Combustions | Muscles ; Moteurs à combustion interne |
| Chimique | Electrolyse | Photosynthèse Photovoltaïque | Réactions endothermiques | Effet de p° sur réactions chimiques |

Les 3 lois de la thermodynamique

1ère loi: conservation de l'énergie

2ème loi: direction naturelle des transformations
(changements d'états)=tendance au désordre maximal

3ème loi: état à la température zéro absolue

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. |

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 atm=101325 Pa, 1 bar= 10⁵ Pa, 1 Torr=1/760 atm
- V en **m³ (SI)** ou en **l**
1 l =1 dm³=10⁻³ m³
- 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 J.K⁻¹.mol⁻¹=8,20578x10⁻² l.atm.K⁻¹.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: $PV=nRT$)

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)*

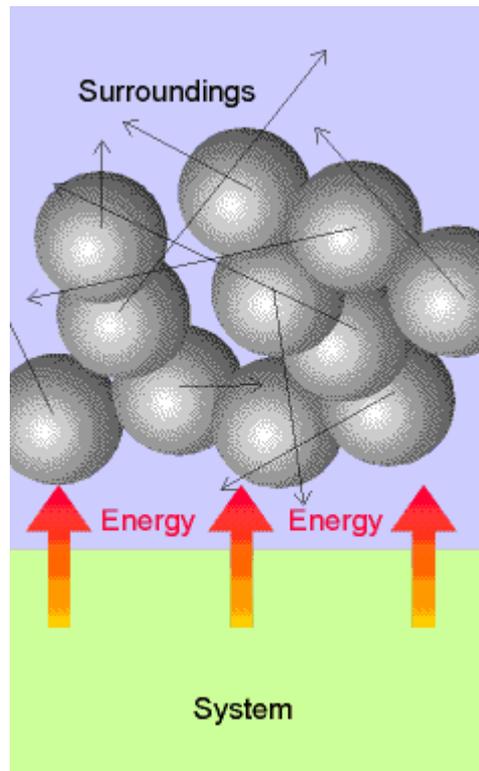
Concepts de base

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

Concepts de base

- **Processus**: chemin suivi dans une transformation
- **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 ($P, V, T, n \dots$).

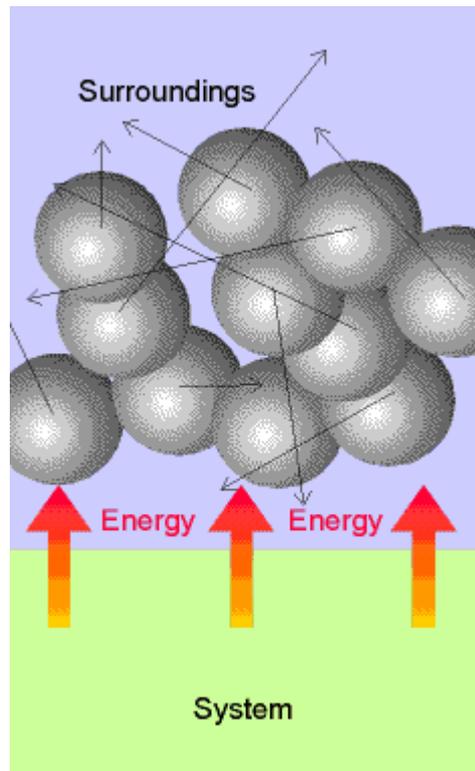
TRAVAIL ET CHALEUR



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

TRAVAIL ET CHALEUR

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

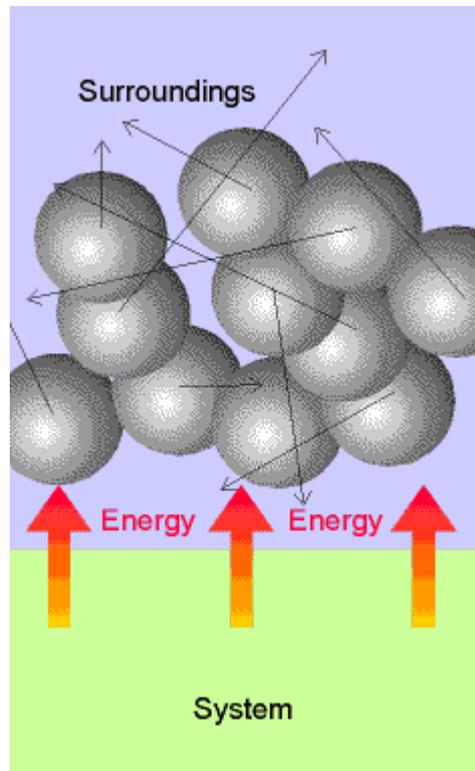


chaleur q =énergie échangée
via **mouvements désordonnés**

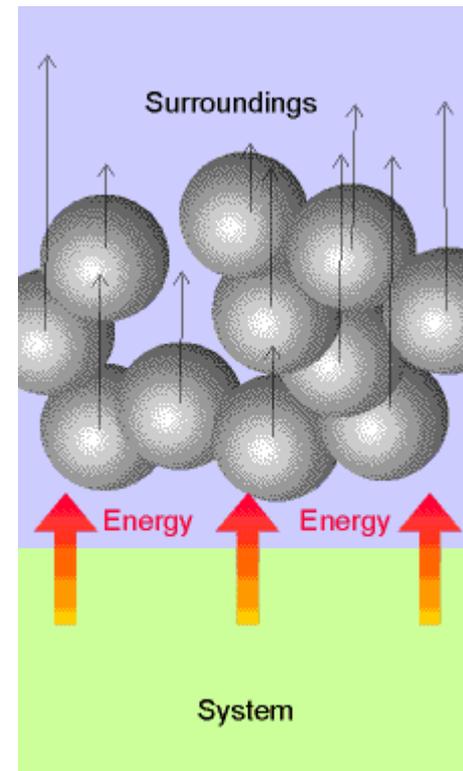
TRAVAIL ET CHALEUR

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

(déséquilibre de
température)



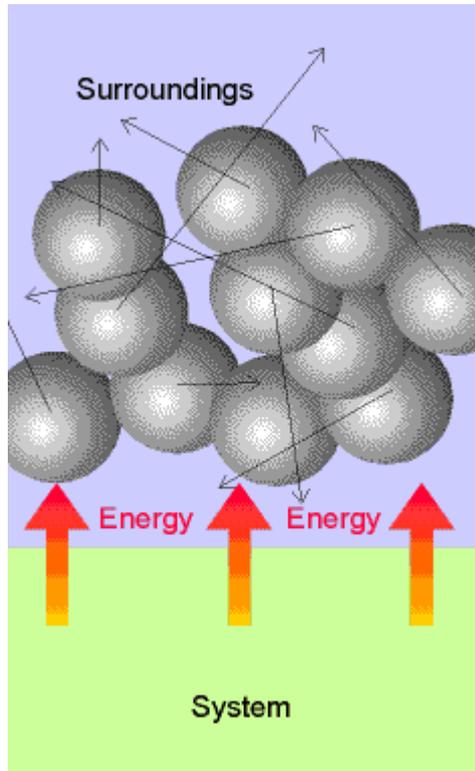
chaleur q =énergie échangée
via **mouvements désordonnés**



travail w =énergie échangée via
mouvements ordonnés

TRAVAIL ET CHALEUR

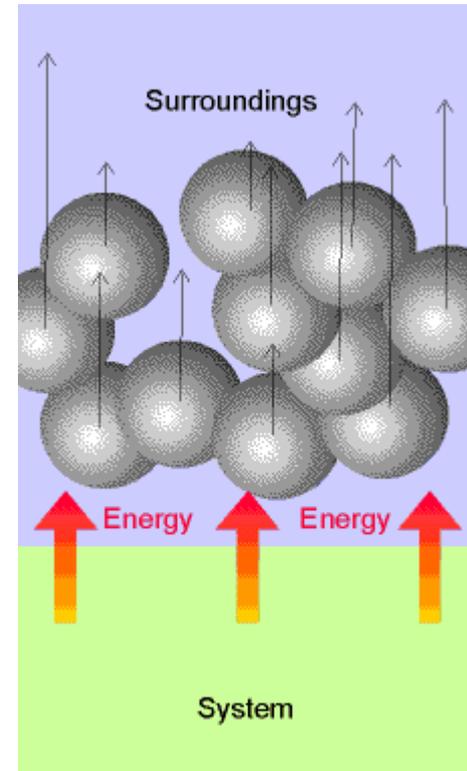
$T_{ex} \neq T_{in}$
 (déséquilibre de température)



chaleur q =énergie échangée via mouvements désordonnés

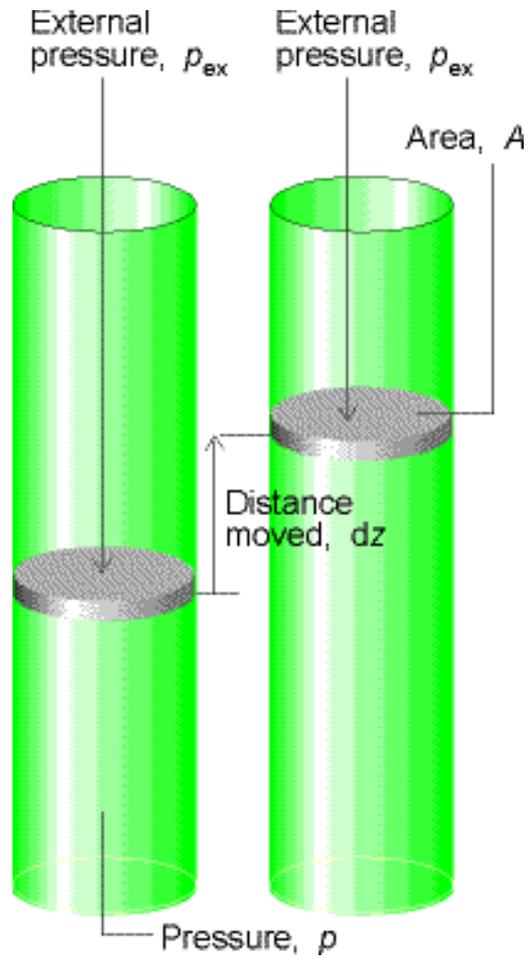
$P_{ex} \neq P_{in}$

(déséquilibre de forces)



travail w =énergie échangée via mouvements ordonnés

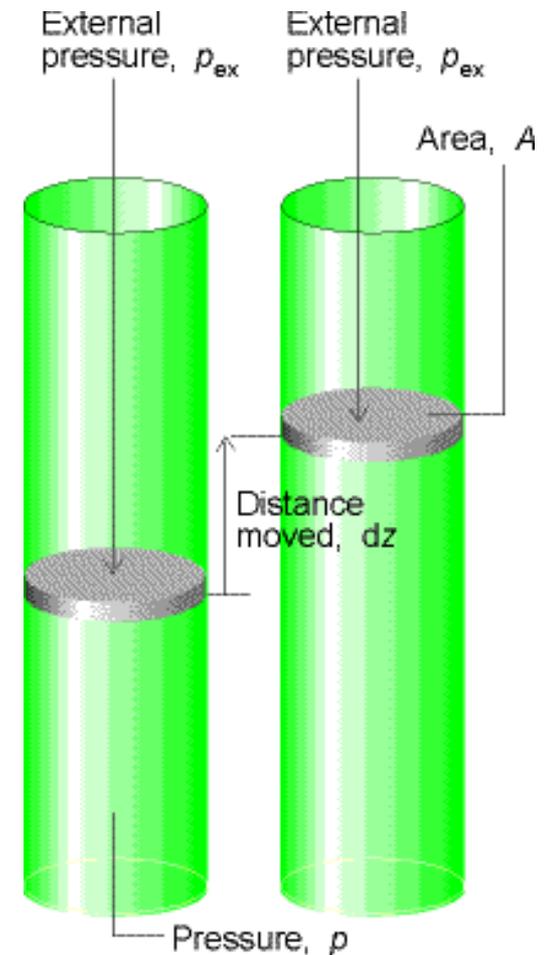
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

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

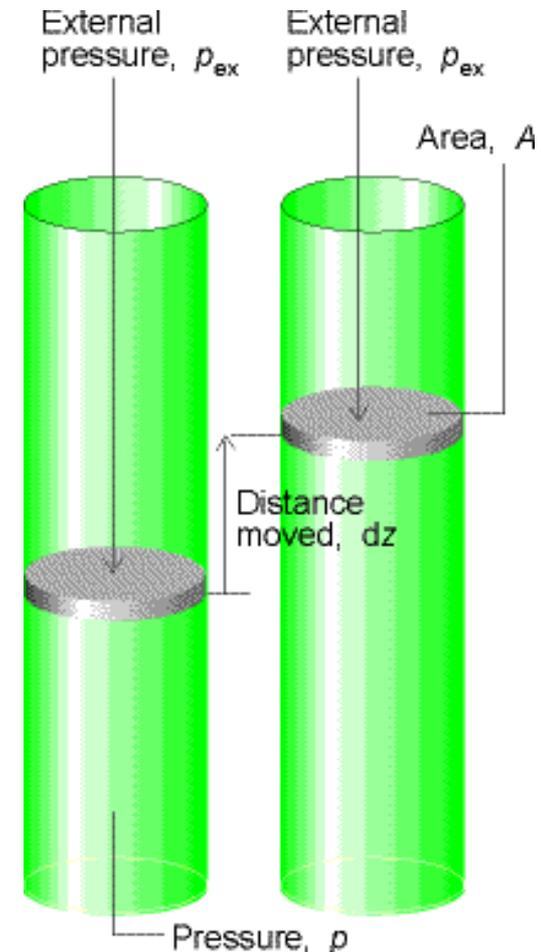


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

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

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



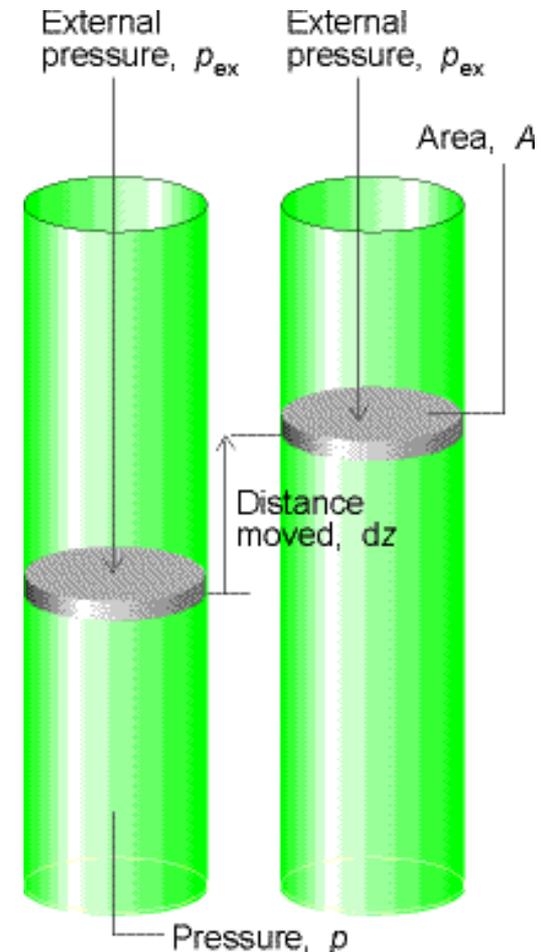
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

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

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

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



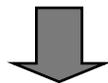
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

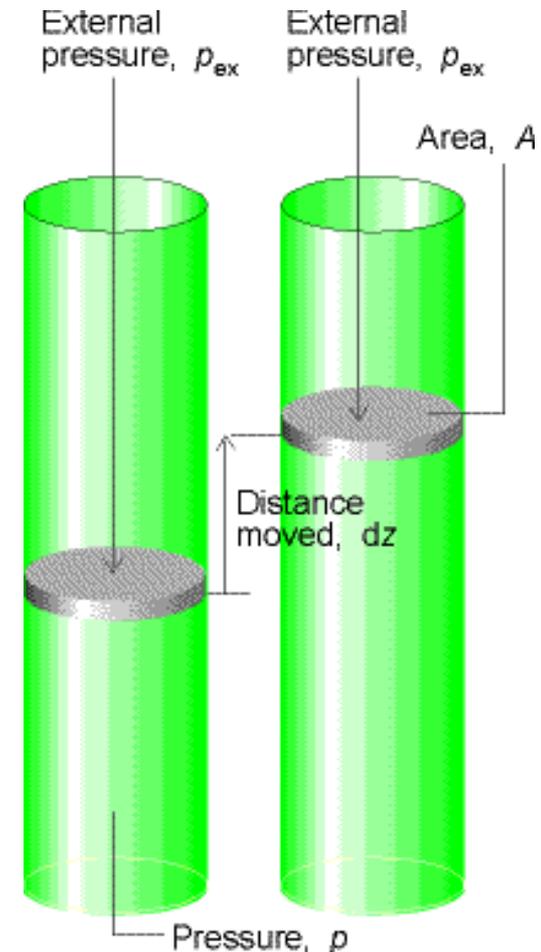
$$\delta w = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

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

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



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



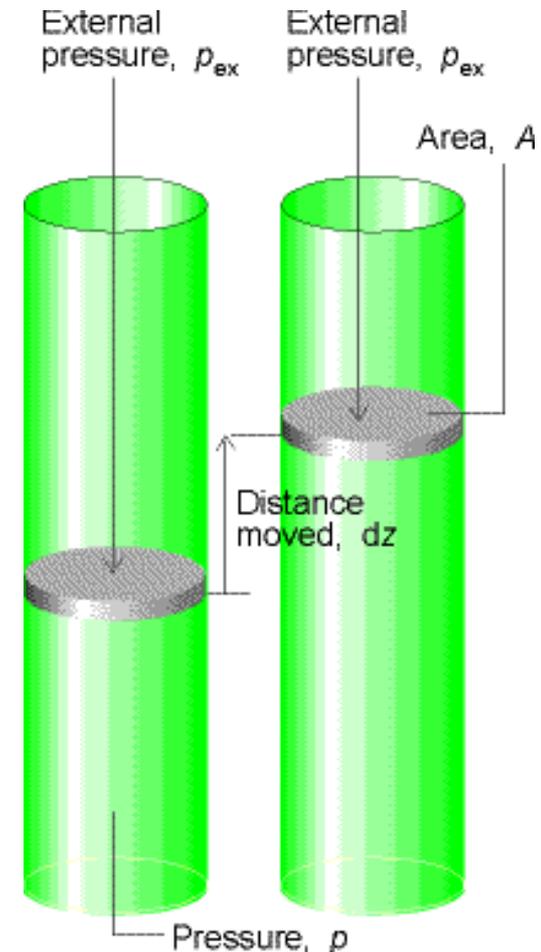
TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

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

Pour un déplacement fini Δz

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

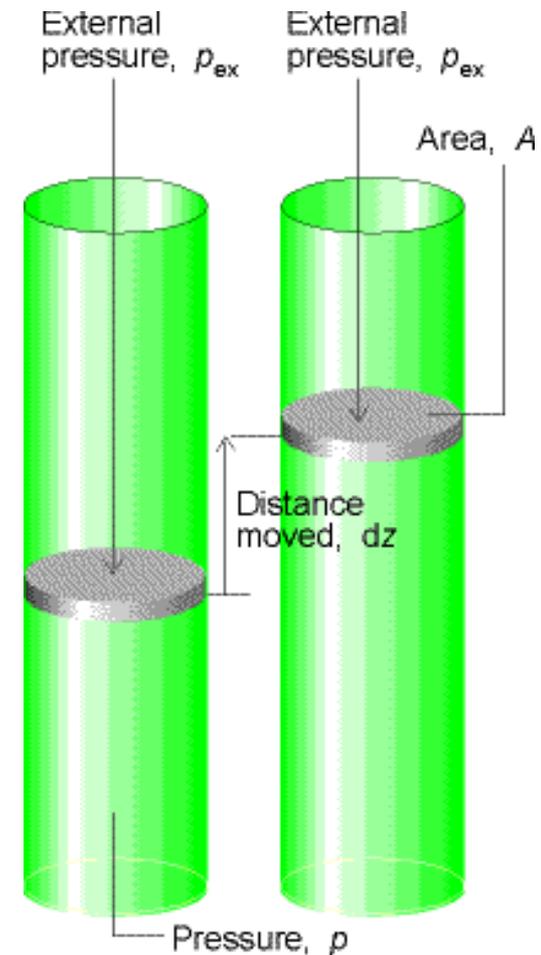


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

Exemple 1: $P_{\text{ex}} = 0$

$$w = 0$$

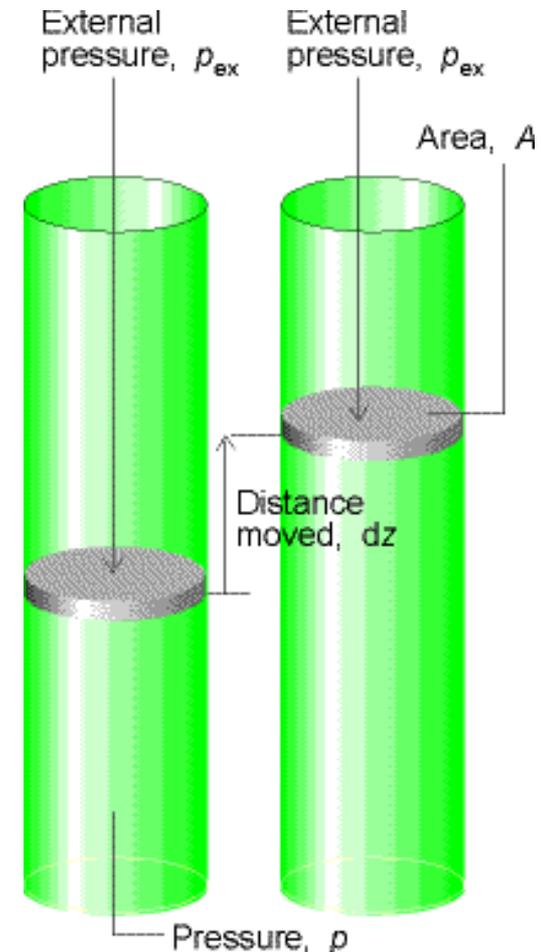


TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

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

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

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



TRAVAIL DE CHANGEMENT DE VOLUME

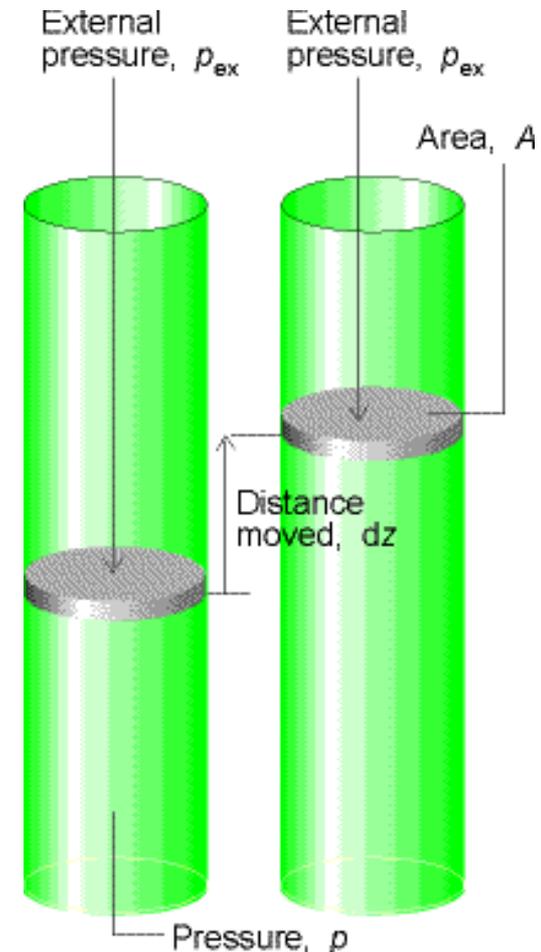
$$w = - \int_{\text{chemin}} P_{\text{ex}} dV$$

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

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

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

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



Jules Henri Poincaré (April 29, 1854 – July 17, 1912)



« ...un principe est une proposition première posée et non déduite ...»

«...quand une loi a reçu une confirmation suffisante de l'expérience, on peut l'ériger en principe ...»

- **Enoncé:**

L' énergie ne peut ni se créer ni se perdre, elle ne fait que se transformer = principe de conservation de l' énergie.

- Un système thermodynamique a une énergie interne noté **U**.

- ◆ Premier Principe :
- ◆ L' énergie d' un système isolé reste constante au cours du temps
- ◆ Il ne peut se créer ni se détruire d' énergie

Termes impropres

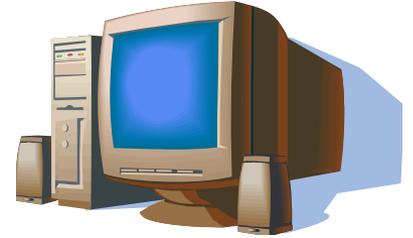
- ◆ « Production »
- ◆ « Consommation »

d' énergie

Dans tous les cas

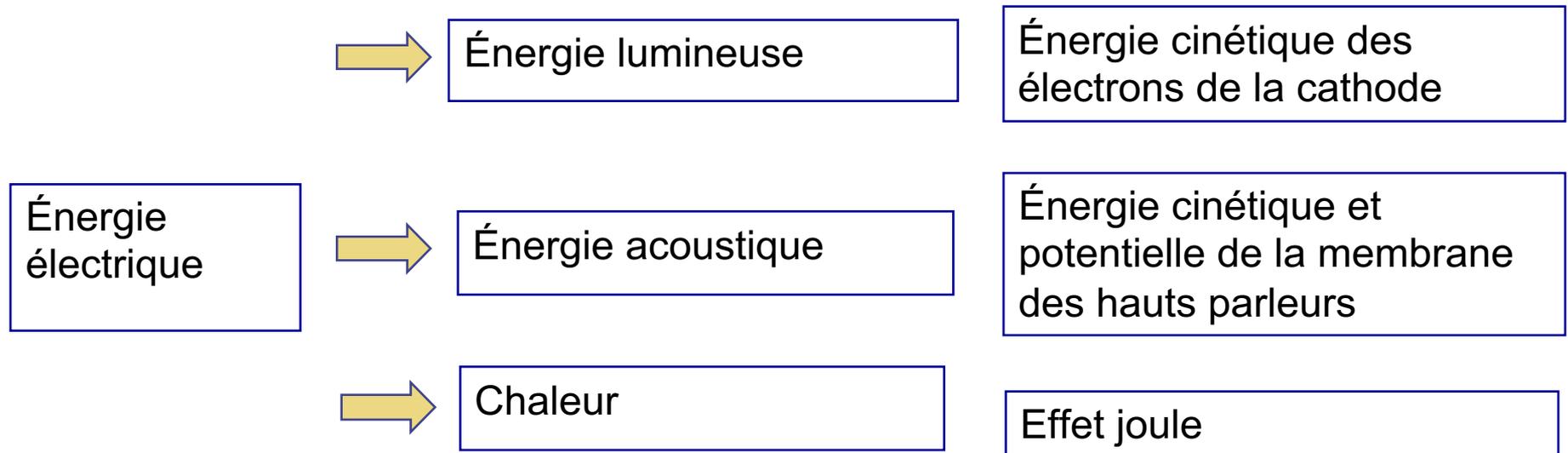
- ◆ « Changement de forme »
- ◆ « transfert »

d' énergie



◆ Premier Principe :

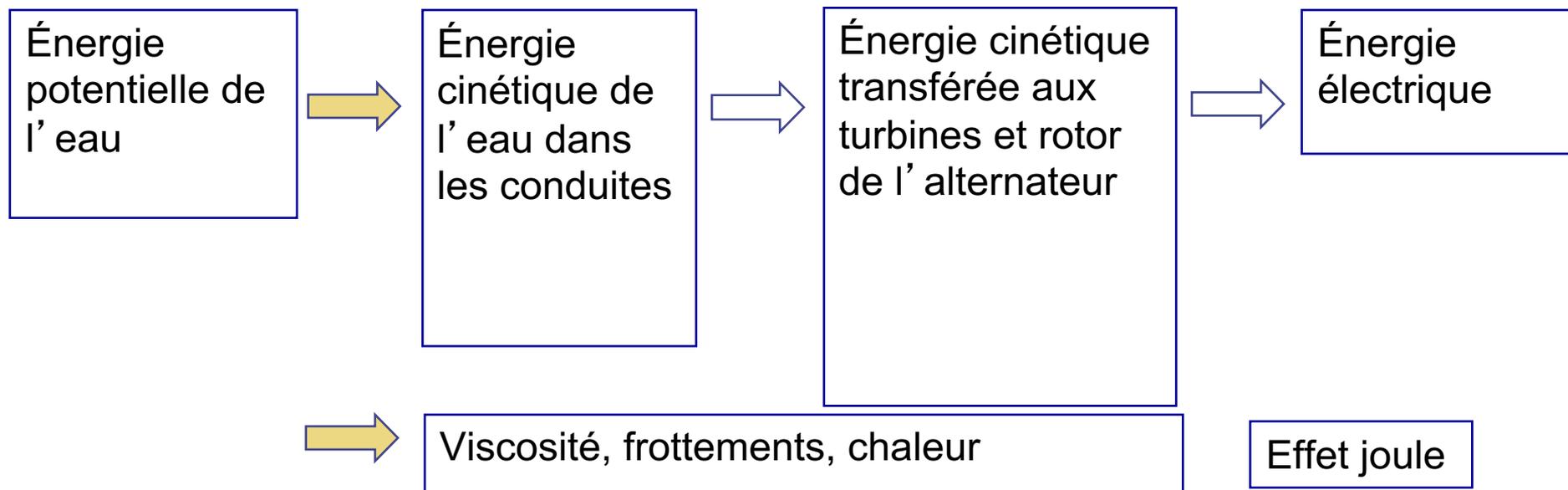
« Mon PC consomme de l'énergie électrique »



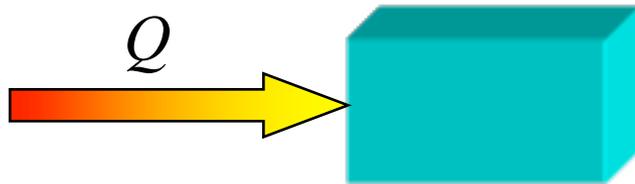


◆ Premier Principe :

« Une centrale hydro-électrique produit de l' énergie électrique »

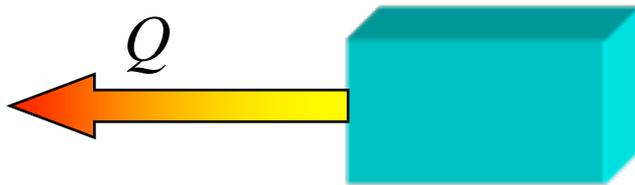


Échauffement



$$Q > 0$$

T augmente
 $\Delta T > 0$



$$Q < 0$$

T diminue
 $\Delta T < 0$

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Capacité thermique (ou calorifique)

extensive

$$C = \frac{Q}{n\Delta T}$$

Chaleur spécifique ($\text{JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$)

intensive

$$C = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Chaleur spécifique ($\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$)

Chaleur spécifique

Dépend des variables thermodynamiques : T , p , V , B , ...

$$C_p = \frac{Q}{n\Delta T} \Big|_{p=Cte}$$

$$C_v = \frac{Q}{n\Delta T} \Big|_{v=Cte}$$

$$C_B = \frac{Q}{n\Delta T} \Big|_{B=Cte}$$

Exemples :

Gaz réel : $C_p = a + bT + cT^2$

Métal (basse température) :

$$C_v = \alpha T$$

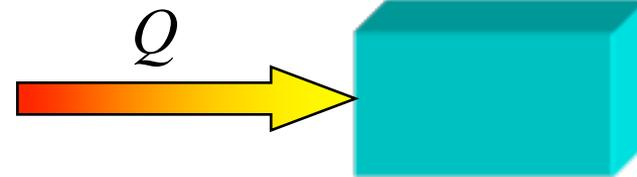
Isolant (basse température) :

$$C_v = \beta T^3$$

Calorimétrie

Échauffement simple

$$Q = n \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT$$

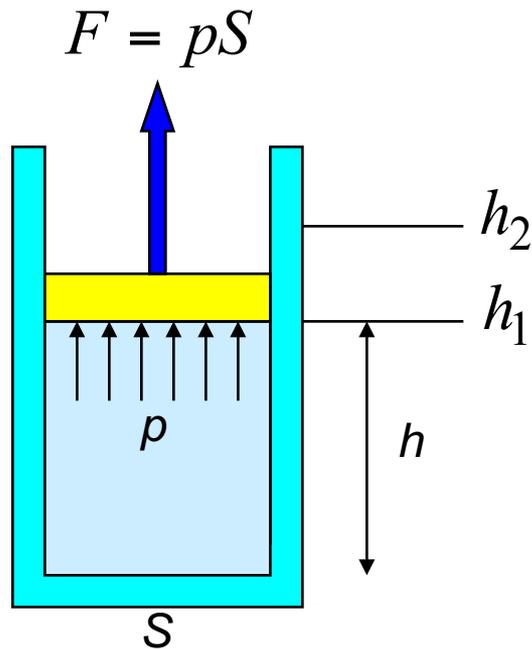


$T_i \rightarrow T_f$

Échauffement avec
changement de phase

$$Q = n \int_{T_i}^{T_c} C_{p,\ell}(T) dT + nL_p + n \int_{T_c}^{T_f} C_{p,g}(T) dT$$

Échange de travail



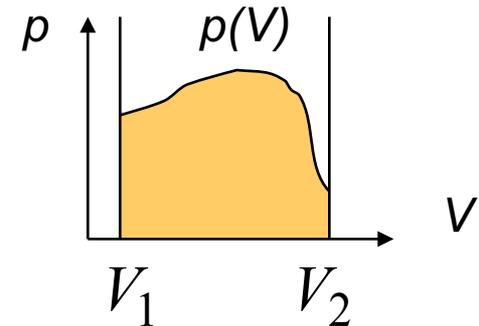
Expansion infiniment lente
Énergie fournie

$$W = -\int_{h_1}^{h_2} F dh = -\int_{V_1}^{V_2} pS \frac{dV}{S} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Convention égoïste :

Expansion $V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$

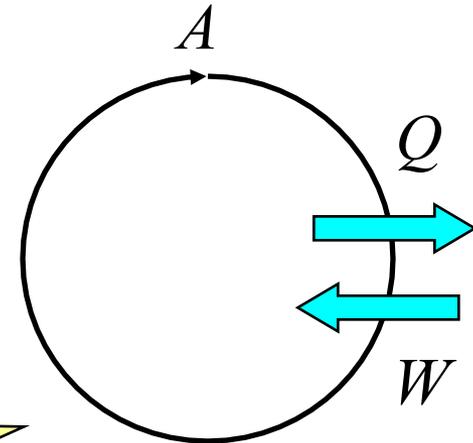
Compression $V_2 < V_1 \Rightarrow W > 0$



Échange de travail et de chaleur sur un cycle

Cycle :

Transformation dans laquelle l'état **final** du système coïncide avec l'état **initial**

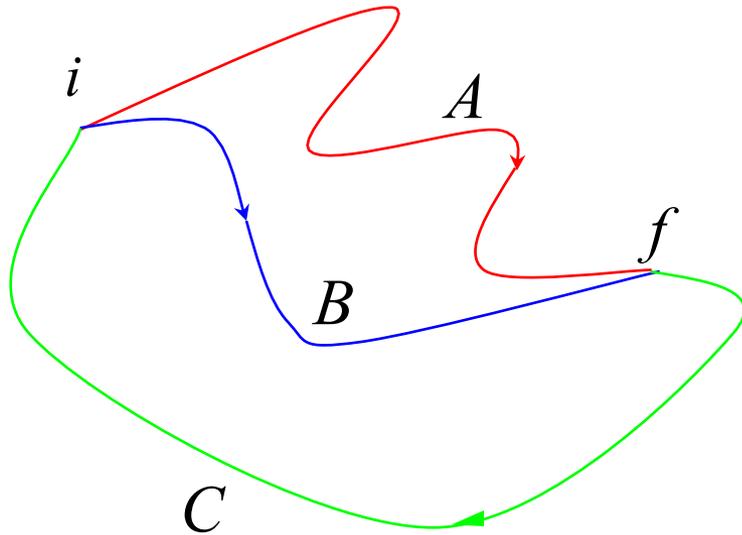


$$Q + W = 0$$

Sur un cycle, les échanges de chaleur et de travail s'annulent

Premier principe de la thermodynamique

Échange de chaleur et de travail sur une transformation ouverte



$$Q_A + W_A + Q_C + W_C = 0$$

$$Q_B + W_B + Q_C + W_C = 0$$

$$Q_A + W_A - Q_B - W_B = 0$$

$$Q_A + W_A = Q_B + W_B$$

La somme des échanges en chaleur et en travail est indépendante du chemin suivi par la transformation

Principe de conservation

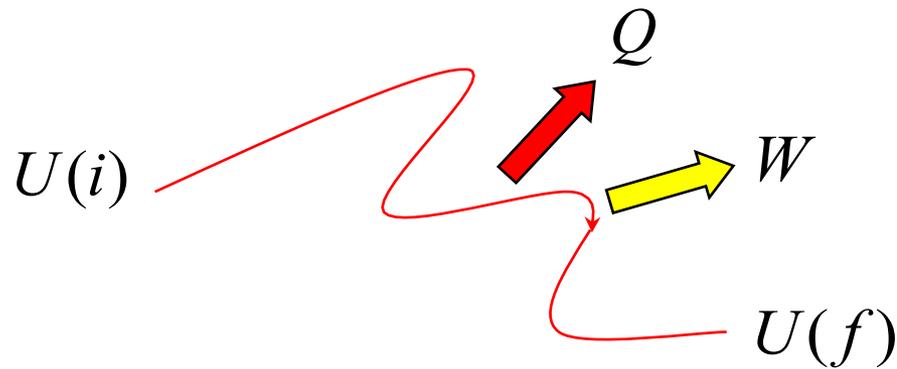


Le système dispose d' une réserve d' énergie, appelée l' énergie interne, que l' on modifie par les échanges de chaleur ou de travail.

Cette énergie est indestructible : de l' énergie interne soustraite au système par un échange de chaleur ou de travail est emmagasinée par le milieu extérieur et lui sera restituée si l' on remet le système dans l' état initial

Chaque état du système est caractérisé par une et **une seule** valeur de l' énergie interne (l' énergie interne est une **fonction d' état**).

Énergie interne et échanges



$$U(i) + Q + W = U(f)$$

$$Q + W = U(f) - U(i)$$

$\Delta U = Q + W$

Transformations d'un gaz parfait

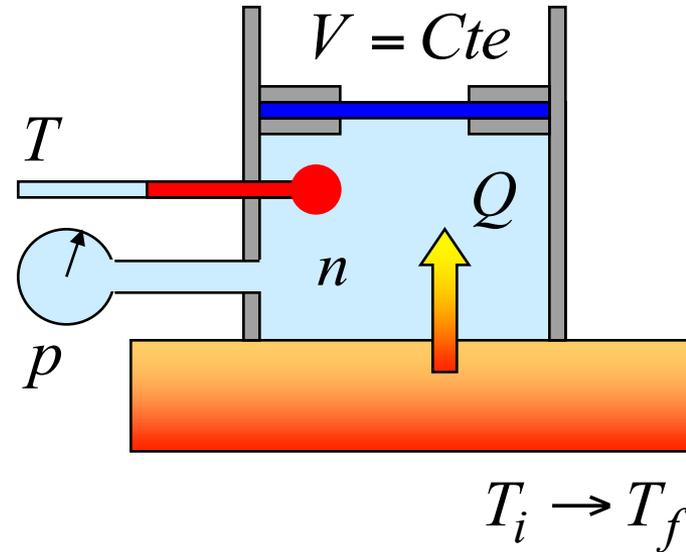
- Volume constant (**isochore**)
- Pression constante (**isobare**)
- Température constante (**isotherme**)
- Sans échange de chaleur (**adiabatique**)

$$\Delta U = Q + W$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$

Volume constant (isochore)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$



$$V = Cte \Rightarrow W = 0$$

$$Q = nC_v(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = Q + W = nC_v(T_f - T_i) = nC_vT_f - nC_vT_i$$

$$p = \left(\frac{n}{V} R \right) T$$

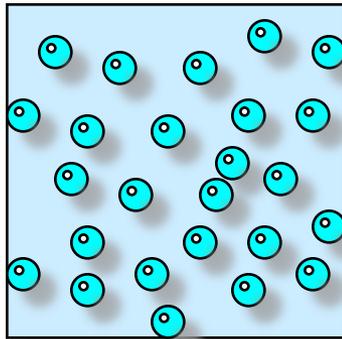
$$\hookrightarrow U(T) = nC_vT + A$$

Énergie interne d'un gaz parfait

$$\Delta U = U(T_f) - U(T_i) = nC_v(T_f - T_i)$$

$$U(T) = nC_vT + A$$

Interprétation microscopique



$$U = nN_A \left(\frac{1}{2} mc^2 \right)$$

$$U = nN_A \left(\frac{3}{2} kT \right)$$

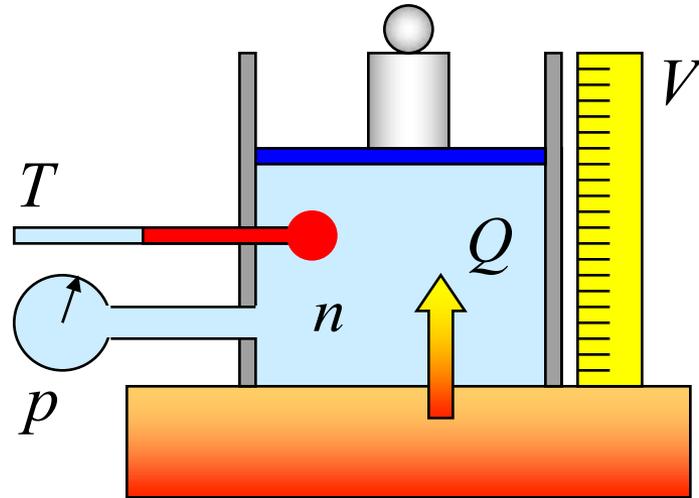
$$U = n \left(\frac{3}{2} N_A k \right) T = n \left(\frac{3}{2} R \right) T$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend **que** de la température !

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

Pression constante (isobare)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$



$$Q = nC_p(T_f - T_i)$$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -p(V_f - V_i)$$

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

$$p = Cte$$

$$V_i \rightarrow V_f$$

$$T_i \rightarrow T_f$$

L' énergie interne dépendrait-elle de p et V ?

Pas de paradoxe

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - p(V_f - V_i)$$

$$pV_f = nRT_f$$

Équation
d'état

$$pV_i = nRT_i$$

$$\Delta U = nC_p(T_f - T_i) - nR(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = n(C_p - R)(T_f - T_i)$$

$$U(T) = n(C_p - R)T$$

Comparer

$$U(T) = n\left(\frac{3}{2}R\right)T \quad \longrightarrow \quad C_p - R = \frac{3}{2}R \quad \longrightarrow \quad \boxed{C_p = \frac{5}{2}R}$$

Différence des chaleurs spécifiques

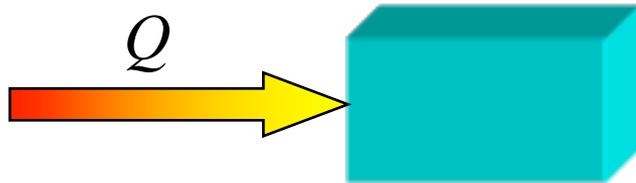
$$C_p = \frac{5}{2}R$$

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

$$C_p > C_v$$

$$C_p - C_v = R$$

Relation de Mayer



$$T_1 \rightarrow T_2$$

$$Q \Rightarrow \begin{cases} V \text{ constant} \Rightarrow \Delta U \Rightarrow \Delta T \\ p \text{ constant} \Rightarrow \begin{cases} W \\ \Delta U \Rightarrow \Delta T \end{cases} \end{cases}$$

L'enthalpie

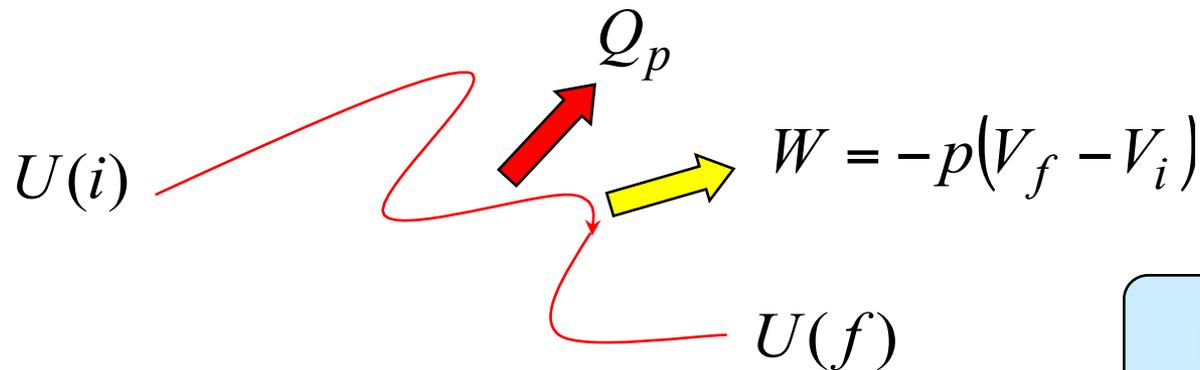
- H est appelé l'enthalpie

L'enthalpie correspond aux échanges de chaleur qui ont lieu au sein de notre système lors d'une transformation isobare.

Il s'agit d'une énergie donc son unité est en:

J.mol^{-1}

Enthalpie



$$Q_p = (U_f - U_i) + p(V_f - V_i)$$
$$= (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i)$$

Chaleur de réaction
à pression constante

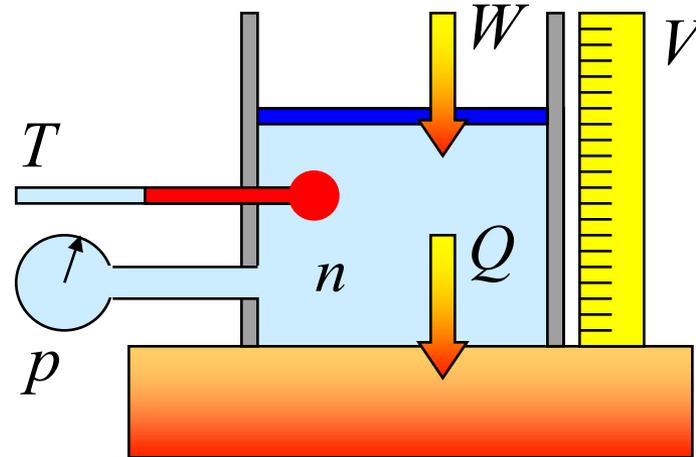
Enthalpie

Posons $H = U + pV$

$$Q_p = H_f - H_i$$

Température constante (isotherme)

$$\left\{ \begin{array}{l} Q? \\ W? \\ \Delta U? \\ p = p(T, V)? \end{array} \right.$$



$$T_f = T_i \Rightarrow U_f = U_i \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$V_i \rightarrow V_f$$

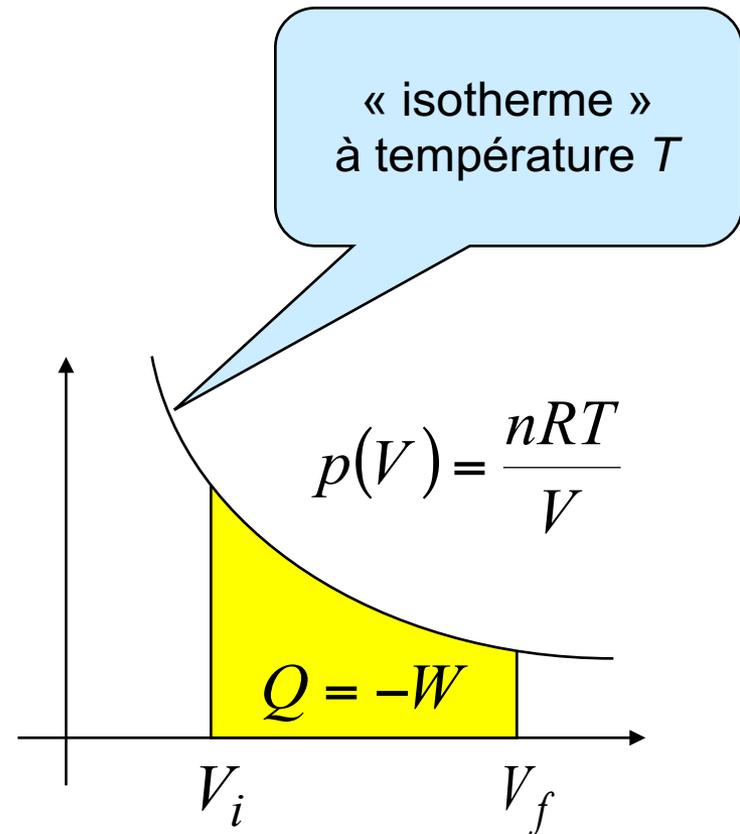
$$p_i \rightarrow p_f$$

$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Chaleur isotherme

$$\begin{aligned} Q &= -W \\ &= nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$



$p=p(V)$ adiabatique

$$dU = n\left(\frac{3}{2}R\right)dT = -pdV$$

$$d(pV) = nRdT$$

$$dT = \frac{1}{nR}pdV + \frac{1}{nR}Vdp$$

$$\frac{3}{2}(pdV + Vdp) = -pdV$$

$$\frac{3}{2}Vdp = -\frac{5}{2}pdV$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{5}{3}\frac{dV}{V}$$

$p=p(V)$ adiabatique

$$\int \frac{dp}{p} = -\frac{5}{3} \int \frac{dV}{V} + Cte$$

$$\ln p = -\frac{5}{3} \ln V + Cte$$

$$\ln pV^{\frac{5}{3}} = Cte$$

$$pV^{\gamma} = Cte \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

Travail

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -p_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV = -p_i V_i^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} p_i V_i^\gamma (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1})$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1} p_i V_i V_i^{\gamma-1} (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1})$$

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma-1} \left(\frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} - 1 \right)$$

Travail adiabatique

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{p_f V_f}{p_i V_i} \frac{p_i V_i^\gamma}{p_f V_f^\gamma} - 1 \right)$$

Mais : $p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$

$$W = \frac{p_i V_i}{\gamma - 1} \left(\frac{p_f V_f}{p_i V_i} - 1 \right)$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{1}{\frac{5}{3} - 1} = \frac{3}{5 - 3} = \frac{3}{2}$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_f V_f - p_i V_i)$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_f - nRT_i)$$

$$W = n \left(\frac{3}{2} R \right) (T_f - T_i)$$