

I. Introduction:

La thermodynamique est une science qui s'intéresse à l'étude des transformations d'énergie sous toutes ses formes (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique,...) et en particulier aux transformations de la chaleur en travail et inversement. Comme elle suit de près le sens des transformations entre le système étudié et le milieu extérieur et même à l'intérieur du système. L'évolution du système est repérée à partir du changement de grandeurs facilement mesurables (comme la température, la pression, le volume, la composition chimique,...).

Cependant, c'est une science qui s'est avérée très importante en chimie, non seulement parce qu'elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques, mais également parce qu'elle traite de sujets qui font l'objet de la chimie moderne, comme par exemple l'étude des réactions à l'équilibre.

On peut définir la thermodynamique comme la science des variations corrélées de ces propriétés. Pour exprimer ces variations, la thermodynamique utilise des notions mathématiques comme les différentielles. Ce sont les principes de la thermodynamique qui permettent le rapprochement de cette science et avec les mathématiques. C'est autour de ces principes que s'articule l'ensemble des déductions logiques en thermodynamique.

La thermodynamique, s'applique de façon concrète à de nombreux domaines; citons par exemple : la chimie, la biochimie, les machines thermiques (moteurs, pompes à chaleur,...), ainsi que de nombreux autres domaines.

I.1. Les principes de la thermodynamique

Les principes sur lesquels repose la thermodynamique sont :

Principe zéro : Il précise la notion de température et définit le zéro absolu (0 Kelvin).

Premier principe : Il établit une équivalence entre les différentes formes d'énergie. L'énergie se transforme d'une forme à une autre et se conserve.

Deuxième principe : Il existe une dissymétrie profonde et fondamentale dans la nature: bien que la quantité totale d'énergie se conserve lors d'une transformation (premier principe), la distribution de l'énergie change de façon irréversible (elle se disperse de façon chaotique). Clausius a introduit le concept d'entropie qui montre que pour transformer de la chaleur en travail, une partie de l'énergie se dégrade en créant de l'entropie (augmentation de l'entropie de l'Univers).

Troisième principe : Il fixe la référence pour l'entropie. (Entropie nulle à 0 K pour les corps purs cristallisés)

I.2. UNITÉS

<i>Grandeur</i>	<i>Nom</i>	<i>Symbole</i>
masse	kilogramme	kg
volume	mètre cube	m ³
température	kelvin	°K
pression	pascal	Pa
énergie	joule	J

On utilise également :

- *Système MKS (ou SI)*

- temps en [s]
 - température en degré [K], avec $T [K] = t ^\circ C + 273$
 - pression en Pascal [Pa] ou [N/m²]
- $p = [Pa] = [N/m^2]$ et **1bar = 10⁵ Pa = 750 Torr**
- l'énergie en Joule [J], et **1cal = 4,184 Joules**
 - la puissance P en Watt [W], et 1W = 1J/s

- *Système des Thermiciens (ou ST)*

- temps en [h]
- énergie en [kcal]
- puissance en [kcal/h]

● Autres Unités

- de pression :

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ Torr} = 1,333 \text{ mbar}$$

$$1 \text{ bar} = 750 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa} = 0,750 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ atù} = 1 \text{ kg/cm}^2 = 0,980 \text{ bar}$$

II. Notions mathématiques

II. 1. Différentielle d'une fonction à une seule variable

Soit la fonction d'une variable $f(x)$, la différentielle $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx$

II. 2. Fonction à plusieurs variables. Dérivées partielles

Soit f une fonction de deux variables x et y , dérivable selon x et y . Si l'on considère provisoirement y comme une constante, f peut être dérivée par rapport à x : On obtient alors la dérivée partielle de f par rapport à x , notée $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$.

De même, en fixant x et en dérivant f par rapport à y , on obtient la dérivée partielle de f par rapport à y , notée $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$.

Par exemple, si $f(x,y) = 2x^2 + 5y^2 - xy$, alors f est dérivable par rapport à x et à y :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 4x - y \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 10y - x \quad \text{et par conséquent}$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = (4x - y)dx + (10y - x)dy$$

II. 3. Différentielles totale exacte (D.T.E)

Reprenant l'exemple précédent:

$$df(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = (4x - y)dx + (10y - x)dy$$

L'égalité des dérivées secondes croisées permet de reconnaître les D.T.E.

La forme différentielle, $df(x,y)$ est totale exacte si et seulement si, on a :

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

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = -1 \dots \dots \dots \Rightarrow df \text{ est une D.T.E.}$$

Si on l'applique à une mole ($n=1$) de gaz parfait, $PV = nRT$ et $V = RT/P$

Les dérivées du volume par rapport à P et T et les dérivées secondes permettent de montrer que le volume est une différentielle totale.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right)_P = -\frac{R}{P^2} \quad // \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)_T = -\frac{R}{P^2}$$

En définitive, on conclue que le volume est une fonction d'état.

Fonction d'état : une grandeur qui ne dépend de la nature de l'évolution thermodynamique mais uniquement de l'état du système. Soit par exemple le volume dans le cas d'un système clos ($dn = 0$), le volume ne varie que sous l'effet de la température et de la pression, $V = V(T, P)$. Dans ce cas, le volume est considéré comme fonction d'état. En terme mathématique elle s'écrit sous forme d'une différentielle totale ou exacte.

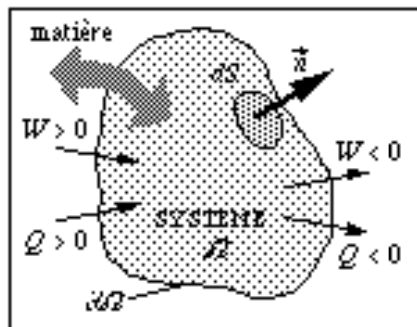
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

III. Description d'un système

III.1 Système et milieu extérieur

Un système est une partie de l'univers limitée par une surface fermée et comprenant un grand nombre de particules. Cette surface peut être fictive ou matérielle.

Le milieu extérieur est la partie de l'univers qui n'appartient pas au système.



III.2. Système isolé, ouvert, fermé

Le système et le milieu extérieur peuvent échanger :

- De la matière,
- De l'énergie sous forme de travail ou de chaleur.

III.2.1. Un système isolé : ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.

III.2.2. Un système ouvert : peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

III.2.3. Un système fermé : peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

Exemple :

L'univers est un système isolé.

Les êtres vivants sont des systèmes ouverts.

Un système ouvert peut garder une masse constante.

Le gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston est un système fermé.

III.2.4. Conventions de signe

Tout ce qui est reçu par le système est compté positivement.
Tout ce qui est cédé par le système est compté négativement.

III.2.5. Phase d'un système

Toute partie homogène d'un système constitue une phase

Un système monophasé ne comporte qu'une phase.

Un mélange de gaz constitue un système monophasé.

Un système polyphasé comporte plusieurs phases et constitue un système hétérogène.

Un gaz contenant de la fumée constitue un système polyphasé.

IV. Variables d'état, équation d'état, fonctions d'état

IV.1. Variables d'état :

Les variables d'état sont les variables qui définissent, à un instant donné, l'état macroscopique d'un système.

La masse, la quantité de matière, le volume, la pression, la température, la charge électrique, la concentration sont des variables d'état.

Le choix de ces variables est fonction du problème étudié.

IV.1.1 Variables d'état extensives

Dans une phase, les variables d'état proportionnelles à la quantité de matière sont des variables extensives.

La masse, le volume, la charge électrique sont des variables d'état extensives.

Ce sont des grandeurs additives.

Une variable d'état extensive d'un système hétérogène est la somme des variables.

Une variable d'état extensive X se met sous la forme d'une intégrale de volume :

$$X(t) = \iiint_V x(M,t) d\tau$$

V est le volume du système et $x(M, t)$ la densité volumique de la grandeur X au point M du système à l'instant t.

IV.1.2. Bilan d'une grandeur extensive

La variation ΔX entre deux instants t_1 et t_2 provient de deux contributions :

· X^e représente la quantité échangée par le système avec le milieu extérieur à travers la surface qui le délimite ;

· X^p représente la quantité produite dans le système

$$\Delta X = X^e + X^p$$

IV.1.3. Grandeur extensive conservative

Une grandeur extensive est conservative si le terme de production est identiquement nul

$$X^p = 0$$

La masse en mécanique classique et la charge électrique sont des grandeurs conservatives.

La quantité de matière dans une réaction chimique est une grandeur non conservative.

IV.1.4. Variables d'état intensives

Dans une phase, les variables d'état qui ne sont pas proportionnelles à la quantité de matière sont des variables intensives.

La température, la pression, la masse volumique sont des variables d'état intensives. Dans le cas général, ces variables ont une valeur locale : on définit la pression en un point d'un fluide à un instant t.

IV.1.5. Variance

Le nombre minimal de variables intensives que l'on doit connaître pour déterminer les autres variables intensives est appelé variance v du système.

Dans de nombreux cas, la variance v se calcule à partir du nombre c de constituant indépendants et du nombre de phases j du système grâce à la relation de Gibbs :

$$v = c + 2 - \varphi$$

Un gaz est un système divariant.

IV.2. Équations d'état

Certaines variables d'état peuvent être liées entre elles par une relation appelée équation d'état. Le système est alors défini par l'ensemble des variables d'état indépendantes.

Les exemples les plus connus sont :

l'équation d'état d'un gaz parfait : $pV = nRT$;

□ l'équation de Van der Waals relative à n moles de gaz

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

Les variables d'état ne sont **pas toutes indépendantes**, mais liées entre elles par des équations, qui sont dites équations d'état du type : $f(p, V, T) = 0$.

ex. : l'équation d'état des **gaz parfaits** : $pV = nRT$

* ici, il n'y a que deux variables indépendantes d'où, $p = f(V, T)$ ou $V = f(p, T)$ ou $T = f(p, V)$

IV.3. Les Fonctions d'Etat

Souvent, on peut réaliser des **transformations** entre l'état 1 et l'état 2 de plusieurs façons différentes, c.à.d en empruntant des **chemins différents**. En général, la variation ΔX d'une grandeur X **dépend** du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2.

Mais, il existe en Thermodynamique des fonctions F liées aux variables d'état dont les variations ΔF au cours d'une transformation sont **indépendantes** du **chemin suivi**. Ces grandeurs ou fonctions sont dites **fonctions d'état**, elles sont caractérisées par :

- par leur indépendance en fonction du chemin suivi par la transformation
- par le fait que la différentielle dF est une différentielle exacte

alors, $\Delta F_{12} = F_2 - F_1$ ceci qq.soit le chemin suivi

ex. : l'énergie interne U , l'enthalpie H et l'entropie S sont des **fonctions d'état** *
mais, le travail W et la chaleur Q **ne sont pas** des fonctions d'état

V. Évolution d'un système

Si un système est écarté de sa position d'équilibre initiale, les variables d'état changent du temps jusqu'à ce que le système parvienne à un nouvel état d'équilibre final : le système a subi une transformation.

V. 1. Transformation adiabatique $dQ=0$

La transformation d'un système est adiabatique si elle s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. Le système est thermiquement isolé.
Les différentes transformations : la transformation **isochore** ($V = \text{cte}$)

V.2. Transformation isotherme $dT=0$

La transformation d'un système est isotherme si elle s'effectue à température constante.

On ne confondra pas cette transformation avec une transformation monotherme où le système n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur qui impose l'égalité des températures initiale et finale du système.

V. 3. Transformation isobare $dP=0$

La transformation d'un système est isobare si elle s'effectue à pression constante.

V. 4. Transformation isochore $dV=0$

La transformation d'un système est isochore si elle s'effectue à volume constant.

V. 5. Transformation cyclique ou cycle

Une transformation est dite cyclique s'il y a retour à l'état initial à la fin de la transformation.

V.6. Transformation quasi statique

Il s'agit d'une transformation dont les accélérations restent toujours assez faibles pour que les lois relatives aux équilibres soient applicables.

Une transformation quasi statique est une suite continue d'états d'équilibre.

A tout instant de la transformation, les variables du système sont définies.

V.7. Transformation réversible

Une transformation est réversible si la transformation inverse passe par les mêmes états intermédiaires dans un ordre inverse.

Une transformation quasi statique n'est pas nécessairement réversible : la traction sur un fil en dehors de la limite d'élasticité peut être réalisée de façon quasi statique et est irréversible.

V. 8. Transformation réelles

Toute transformation non réversible est irréversible. Les transformations réelles sont irréversibles.

Le système est alors le siège :

- de transfert de chaleur, de masse provoqués par des hétérogénéités de température, de concentrations ;
- de frottements mécaniques, de viscosité ;
- de réactions chimiques, d'hystérésis ;
- d'effet Joule.

VI. Gaz parfaits

VI.1. Définition : Un gaz est dit parfait s'il est placé dans les conditions de g.p. qui se manifestent par la basse pression et une température ordinaire. A basse pression les forces de Van der Waals sont absentes ce qui laisse supposer que la forme des atomes et molécules est sphérique.

VI.2. Lois des gaz parfaits

Le comportement de quelques gaz réels est représenté dans un diagramme d'Amagat (Fig. 1), on y constate que :

- aux **pressions élevées $> 1 \text{ atm}$** , les gaz réels s'écartent notablement du gaz parfait (courbe horizontale G.P.)
- si la pression $p \rightarrow 0$, toutes les courbes convergent vers un seul point RT

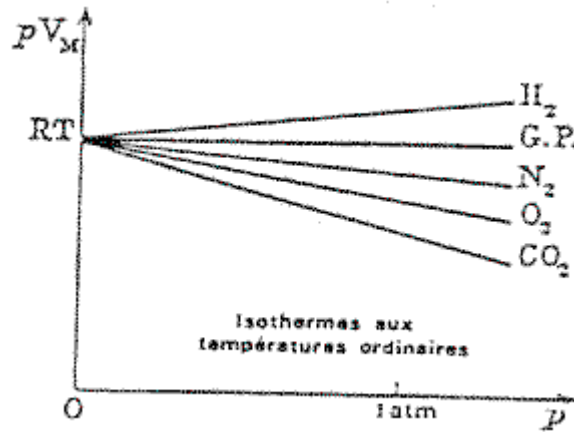


Fig. 1 : Comportement de gaz réels

D'après l'allure rectiligne de ces courbes, on voit que les équations d'état de ces différents gaz suivent une **loi linéaire**, telle que :

$$pV = RT + B(T)p \quad (\text{avec } n = 1 \text{ mole})$$

4.9)

Cette loi de gaz n'est valable que dans un **intervalle limitée** de pression [0, 2 bar] et pour une température donnée de 300 K.

VI.2.1. Loi de Boyle Mariotte : A la température constante, pour une masse donnée, le produit $P.V$ reste constant. $P.V = \text{cte}$

Quand le gaz est pris entre 2 états, l'équation s'écrit sous la forme : $P_1.V_1 = P_2.V_2$

VI.2.2. loi de Gay Lussac : Sous l'effet de la température le gaz se dilate, son volume augmente selon la relation : $V_t = V_0(1 + \alpha t)$ où $\alpha = [1/V (\partial V / \partial T)]$,

V_0 est le volume à 0°C

α coefficient de dilatation thermique à pression constante

P(atm)	V(lg.)	PV(l.atm)
1,000	0,69981	0,69981
0,750	0,93328	0,69981
0,500	1,40027	0,70013

$$\left(\frac{V}{T}\right) = \left(\frac{V_0}{T_0}\right) = \text{cte 2ème loi de Gay Lussac}$$

La pression évolue en relation linéaire avec la température quand le volume est invariable. Par analogie à la relation d'augmentation de volume, on écrit: $P = P_0(1 + \beta t)$

Le rapport de la pression à la température reste constant

VI. 3. Equation d'état des gaz parfaits

Dans les conditions normales de pression et de température et du volume ($P = 1 \text{ atm}$, $\theta = 0^\circ \text{C}$, $V = 22,4 \text{ l}$).

En combinant les relations de Boyle Mariotte et de Gay Lussac on aboutit à la relation

$$PV/T = \text{cte}$$

Pour une mole de gaz parfait, cette constante est dite constante universelle des gaz parfaits.

$$PV/nT = R$$

Calcul des valeurs de R dans différentes unités

- Pen atmet Venlître

$$R = \left(\frac{PV}{nT} \right) = \left(\frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} \right) = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

• P en Pa et V en m^3

$$R = \left(\frac{PV}{nT} \right) = \left(\frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} \right) = 8,32 \text{ joule} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

VII. Mélange des GP, loi de Dalton

Pour un mélange de gaz supposé parfait ayant le nombre de moles total n où $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k$

La loi des gaz parfaits appliquée à ce mélange s'écrit:

$$PV = nRT \text{ et } P = nRT/V \text{ ou } P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k) RT/V$$

Cette équation se présente sous la forme explicite suivante:

$$P = n_1 RT/V + n_2 RT/V + n_3 RT/V + \dots + n_k RT/V$$

Les termes qui composent cette pression ne sont que des formes de pression Qu'on appelle pressions partielles du gaz.

$$P_i = n_i RT/V \text{ et } P = \sum P_i$$

Le rapport entre la pression partielle et la pression totale est la fraction molaire du gaz.

$$\frac{\frac{n_i RT}{V}}{\frac{\sum n_i RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = X_i \quad \text{ou} \quad \frac{P_i}{P} = X_i \quad \text{Loi de Dalton}$$

X_i est la fraction molaire du gaz.

Par analogie le volume partiel d'exprime en fonction de la fraction molaire.

$$\frac{\frac{n_i RT}{P}}{\frac{\sum n_i RT}{P}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = X_i \quad \text{ou} \quad \frac{V_i}{V} = X_i \quad \text{loi d'Amagat}$$

Exemple:

Un mélange de gaz de compose de 0,150g de H_2 , 0,700g de N_2 et de 0,340g de NH_3 . Sachant que la pression totale est de 1 atm et la température de $27^\circ C$, calculer :

- la fraction molaire de chaque gaz
- la pression partielle de chaque gaz

c) le volume partiel et le volume total. Solution:

$M_{H_2} : 2g$	$n_{H_2} : 0,075$
$M_{N_2} : 28g$	$n_{N_2} : 0,025$
$M_{NH_3} : 17g$	$n_{NH_3} : 0,02$

$$\sum n_i = 0,120 \text{ mol}$$

$$\left(\frac{nH_2}{\sum n} \right) = X_{H_2} = 0,625 \Rightarrow P_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_T = 0,625 atm$$

$$\left(\frac{nN_2}{\sum n} \right) = X_{N_2} = 0,208 \Rightarrow P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_T = 0,208 atm$$

$$\left(\frac{nNH_3}{\sum n} \right) = X_{NH_3} = 0,16 \Rightarrow P_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot P_T = 0,16 atm$$

VIII. Mesure de la température

Les principaux thermomètres utilisés sont :

- le thermomètre à mercure
- la résistance de platine utilisable entre 200 et 630 °C
- les thermocouples basées sur l'effet Seebeck (ex. le couple Pt-Pt rhodié entre 600 et 1300 °C)
- les résistances à semiconducteurs (Ge) pour $T < 77$ K
- les pyromètres optiques de 500 à 3000 °C, basés sur la comparaison des luminances de deux sources de lumière

VIII. 1. Echelle thermométrique

Considérons un système caractérisé par deux variables indépendantes, x et y, par exemple. Lorsque les valeurs de x et y restent constantes, tant que le milieu extérieur n'est pas modifié, on dit que le système est en équilibre thermique. On affecte alors au système la température t, qui dépend

évidemment du couple de variables x et y .

Un thermomètre est un système où l'on maintient constante l'une des variables (y par exemple) ; on amène le thermomètre en équilibre thermique avec le système dont on cherche la température t . La température d'équilibre t ne dépend que de la variable thermométrique x (qui peut être le volume d'un fluide, la pression d'un fluide, la résistance d'un fil, ...) La relation $t(x)$ définit l'échelle des températures.

VIII.1.1. Echelle centésimale (à deux points fixes.)

L'échelle centésimale linéaire est

définie par la fonction thermodynamique:

$$t = ax + b \dots (1)$$

Où a et b sont déterminés par deux points fixes choisis arbitrairement, comme suit : on affecte :

- la température $t = 0$, lorsque le thermomètre est dans la glace fondante, sous la pression atmosphérique normale (1 atm),
- La température $t = 100$, lorsque le thermomètre est dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression atmosphérique normale.

Si l'on désigne par t , t_0 et t_{100} les valeurs thermométriques, respectivement aux températures t , 0 et 100, la relation (1) s'écrit :

$$0 = ax_0 + b \quad (2)$$

$$100 = ax_{100} + b \quad (3)$$

On en déduit :

$$a = \left(\frac{100}{(X_{100} - X_0)} \right) \quad \text{et} \quad b = 100 \left(\frac{-X_0}{(X_{100} - X_0)} \right)$$

Dans la relation (1), il vient que :

$$t = \left(\frac{100 \cdot (X - X_0)}{X_{100} - X_0} \right)$$

et inversement, la grandeur x est une fonction linéaire de la température t :

$$x = x_0 (1 + k t) \quad \text{avec} \quad k = \left(\frac{(X_{100} - X_0)}{100 \cdot X_0} \right) = -\frac{1}{b}$$

Les thermomètres utilisant l'échelle centésimale ne peuvent pas mesurer mais seulement repérer la température t (à cause du choix arbitraire des températures 0 et 100.)

VIII.1.2. Echelle absolue (à un point fixe)

Les variables de pression et de volume étant fonctions linéaires de t température (centésimale) en maintenant une des deux variables constantes :

- A pression constante ($p = p_0$), le volume est fonction linéaire de t : $v = v_0 + \alpha t$ (4)
- A volume constant ($v = v_0$), la pression p est fonction linéaire de t :

$$p = p_0 + \beta t \quad (5)$$

L'expérience montre que, lorsque la pression initiale p_0 du gaz est très faible (le gaz se

comporte comme un gaz parfait), tous les thermomètres à gaz définissent la même échelle de température t , appelée alors température CELSIUS ou légale, quelle que soit la nature du gaz de remplissage ; si $p_0 \rightarrow 0$, les coefficients α et β tendent vers la valeur commune : $\alpha = \beta = 1 / 273,15$

En désignant par x la variable thermométrique, les relations (4) et (5) s'écrivent plus généralement :

$$\lim_{P_0 \rightarrow 0} X = X_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right)$$

$$P_0 \rightarrow 0$$

Posons $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15 = \text{température absolue}$, Il vient,

$$\lim_{P_0 \rightarrow 0} X = X_0 \left(\frac{T}{273,15} \right) \text{ soit } T = 273,15 \lim_{P_0 \rightarrow 0} \left(\frac{X}{X_0} \right)$$

$$P_0 \rightarrow 0$$

$$P_0 \rightarrow 0$$

Considérons alors la fonction thermodynamique à un point fixe $T = Ax$, où le coefficient A est défini en attribuant arbitrairement la température $T = 273,16 \text{ K}$ (ou $t = 0,01^{\circ}C$) au point triple de l'eau. Si l'on désigne par x , la valeur de la variable thermodynamique au point triple de l'eau, la fonction thermodynamique s'écrit :

$$T = 273,15 \lim \left(\frac{X}{X_0} \right)$$

$$P_0 \rightarrow 0$$

Par exemple, dans le cas d'un thermomètre à volume constant :

$$T = 273,15 \lim \left(\frac{P}{P_0} \right) = \text{constante},$$

$$P_0 \rightarrow 0$$

Cette constante est indépendante de la nature du gaz.

L'échelle absolue de température coïncide avec l'échelle thermodynamique. La température absolue donc, est une grandeur mesurable.

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$$

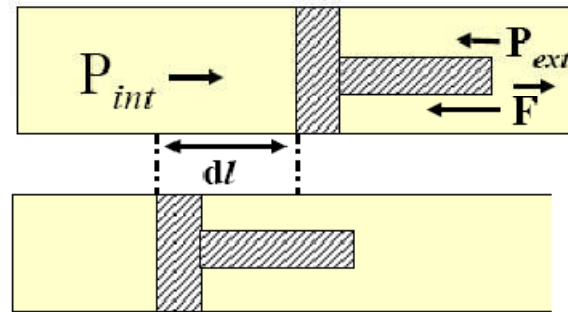
IX. TRAVAIL W : Energie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force.

IX. 1. Définitions : Le travail est une forme d'énergie (énergie mécanique):

- c'est une énergie exprimée en [J] ou [kcal]
- à l'échelle microscopique c'est une énergie échangée de façon **ordonnée** (grâce au déplacement du piston qui imprime une certaine direction aux atomes)

- ce n'est pas une fonction d'état

Travail = force x distance



Piston de surface S qui se déplace sur une distance dl sous l'action de F
 (Force = Pression \times Surface)

$$|\delta W| = |\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}| = |\mathbf{P}_{ext} \cdot \mathbf{S} \cdot d\mathbf{l}| = |\mathbf{P}_{ext} \cdot d\mathbf{V}| \dots\dots\dots \text{Travail échangé}$$

Si le volume ↓

↕
compression

↕
 $dV < 0$

: le système gagne ou reçoit de l'énergie mécanique

➡ $W \uparrow \Rightarrow \delta W > 0$

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV$$

Si le volume ↑



$dV > 0$

$\Rightarrow \delta W < 0$ (Travail fourni par le système)

: le système perd de l'énergie mécanique (*le gaz pousse le piston*)

➡ $\mathbf{W} \downarrow \Rightarrow \text{force exercée par le milieu extérieur}) \delta W = - P_{\text{ext}} \cdot dV$ 14

-Travail lors d'une transformation réversible (transformation au cours de laquelle tous les états intermédiaires sont définis).

Exemple: **détente réversible** isotherme d'un gaz idéal ($T = \text{cte}$)

Etat 1 : $P_1 ; V_1 ; T$

Etat 2 : $P_2 ; V_2 ; T$

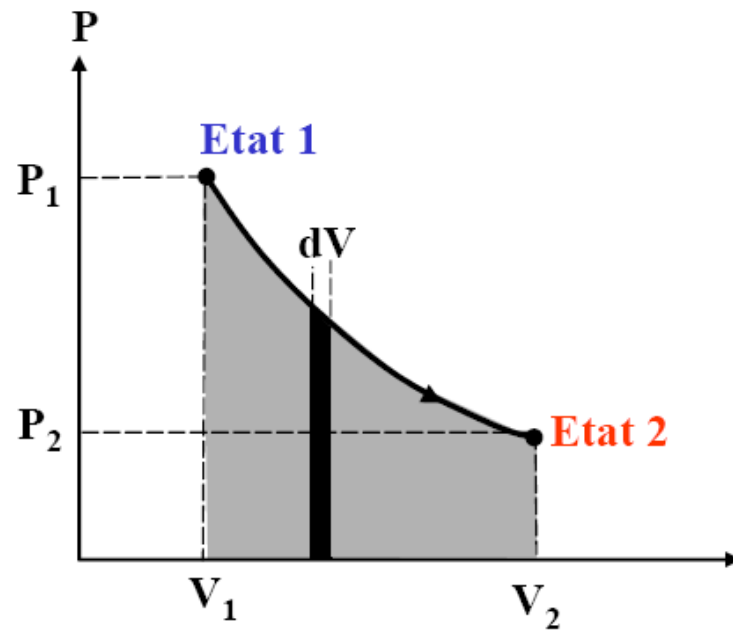
$$P V = n R T$$

Détente : $P_1 > P_2 ; V_2 > V_1$

$$\delta W_{\text{rév.}} = -P \cdot dV$$

dilatation ou détente

La valeur absolue du travail correspond à l'aire grisée.



$$W_{\text{rév.1} \rightarrow 2} = -n RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\begin{aligned} W_{\text{rév.1} \rightarrow 2} &= - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} n RT \frac{dV}{V} \\ &= -n RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

- **Travail lors d'une transformation irréversible (spontanée).**

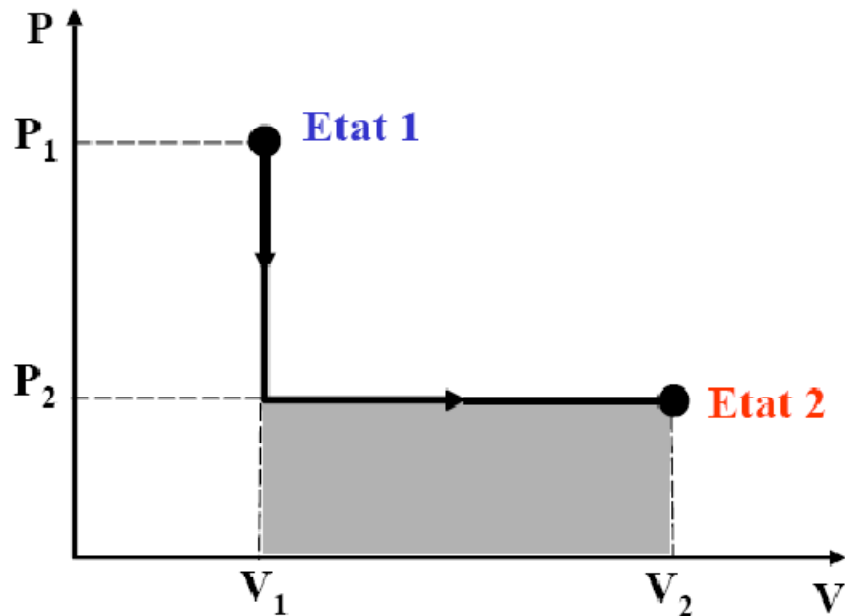
Exemple : détente irréversible isotherme d'un gaz idéal ($T = cte$)

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$: dès l'instant initial la pression extérieure est égale à P_2 et pendant la transformation le gaz travaille contre cette pression.

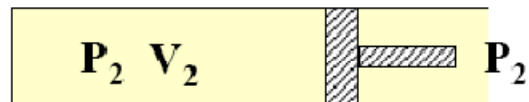
$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV$$

$P = cte$

$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = - P_2 [V_2 - V_1]$$



La valeur absolue du travail est égale à l'aire grisée.



Etat 1 : P_1, V_1, T

Etat 2 : P_2, V_2, T

$$PV = nRT$$

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$

$$\delta W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = -P \cdot dV$$

$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV$$

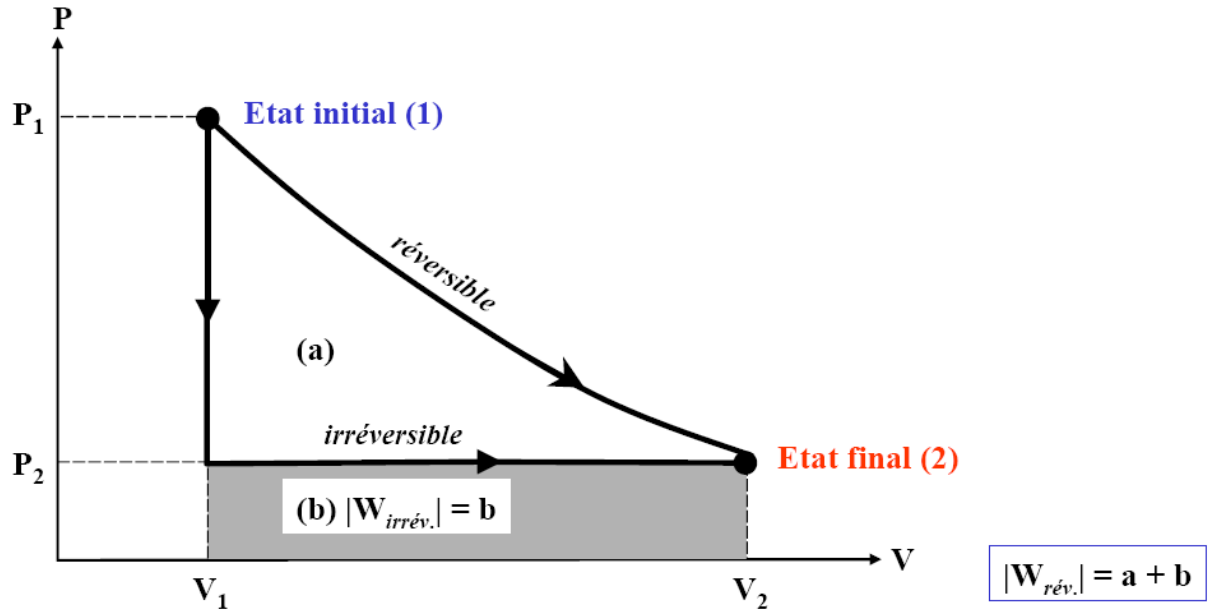
↖ cte

$$W_{\text{irrév.1} \rightarrow 2} = -P_2[V_2 - V_1]$$

à l'état d'équilibre 2 : $P_2 = \text{constante}$

La détente s'effectue contre la pression extérieure P_2 qui est constante

Détente isotherme



La valeur absolue du travail fourni par un système au milieu extérieur est supérieur dans une transformation réversible à celui fourni lors d'une transformation irréversible.

$$|W_{\text{rév.}}| > |W_{\text{irrév.}}|$$

On distingue alors plusieurs cas (Pour une transformation réversible d'une mole de gaz parfait, par exemple) :

*. transformation isobare ($p = \text{cte}$)

Alors, $W_{12} = -p \int dV = -p[V_2 - V_1]$ *transformation isotherme ($T = \text{cte}$)

Alors, $W_{12} = -\int p dV$ or $pV = nRT$

$$\text{d'où, } W_{12} = - \int nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$W_{12} = nRT \ln V_1/V_2 = nRT \ln p_2/p_1$$

* transformation isochore ($V = \text{cte}$)

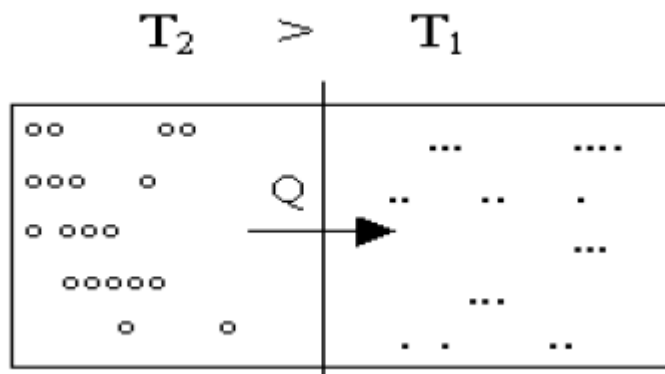
Alors, $dV = 0$ et le travail est nul, $W_{12} = 0$

X. CHALEUR OU ENERGIE CALORIFIQUE Q.

X.1. Définition.

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie:

- C'est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal].
- A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme **désordonnée** par agitation moléculaire (c.à.d par chocs entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur **n'est pas** une fonction d'état



Transfert de chaleur Q par l'agitation moléculaire
(en enlevant la cloison adiabatique)

X.2. La chaleur sensible

- Elle est liée à une **variation de température dT** du système par suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement.
- Elle est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température d'où, pour une *transformation infinitésimale* :

$$\delta Q = m c dT$$

Ø

où, c désigne la chaleur massique du matériau ou fluide exprimée en $[J kg^{-1} K^{-1}]$

La chaleur Q échangée lors d'une *transformation finie* entre l'état 1 et l'état 2 s'obtient en intégrant la relation (9) valable pour une transformation infinitésimale. On distingue alors plusieurs cas selon la valeur de c :

$$Q = \int m c dT$$

X.2.1. la chaleur massique reste constante ($c = cte$)

$$\text{alors, } Q_{12} = \int m c dT = m c \int dT = m c (T_2 - T_1)$$

$$\text{soit, } Q_{12} = m c \int dT = m c (T_2 - T_1) = m c (t_2 - t_1)$$

X.2.2. la chaleur massique varie, valeur moyenne $c = C_m$

c varie dans l'intervalle $[T_1, T_2]$, on prend alors une valeur moyenne pour $c = C_m \Big|_{T_1}^{T_2}$

$$C_m Q = m C_m (T_2 - T_1)$$

$$\text{Où, la valeur moyenne est : } Q = m C_m \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$

$$C_m = \frac{C(t_1) T_1 + C(t_2) T_2}{T_2 - T_1}$$

$$\text{car, } Q_{12} = Q_{02} - Q_{01}$$

La valeur moyenne est calculée à partir de Tables donnant C_m en fonction de la température.

X.2.3. la chaleur massique est une fonction de T :

$$c = f(T) = a_0 + a T + b T^2,$$

d'où

$$Q_{12} = m \int_1^2 c dT = \int_1^2 (a_0 + aT + bT^2 + \dots) dT$$

On distingue généralement entre chaleurs massiques à pression constante ou volume constant, notée C_p ou C_v :

- Pour les solides ou liquides, on a : $C_p \sim C_v = C$
- Mais pour les gaz : $C_p \neq C_v$ et $C_p/C_v = \gamma$ (**gamma**)

Par définition, on appelle capacité calorifique d'un système le rapport :

$$1.1.1.1. \underline{C = \delta Q / dT}$$

C'est le coefficient qui lie l'élévation de température à la quantité de chaleur reçue par le système d'une quantité de matière connue (molaire ou massique.)

Pour un système simple de masse m , on définit alors, la capacité calorifique par unité de masse ou chaleur massique, par :

$$C = m c = \delta Q / dT \text{ qui s'écrit encore}$$

$$\delta Q = C dT = m c dT$$

La capacité calorifique dépend en général de la température. Cependant, si cette dépendance est négligeable, on peut écrire:

$$1.1.1.2. \underline{Q = C \Delta T = m.c.\Delta T}$$

*Ces grandeurs sont mesurables. Elles représentent l'accroissement mesuré pour une quantité de chaleur connue. C'est **la capacité calorifique**. Si on fait tendre la variation de température vers 0 (limite de dT):*

$$C = Q / \Delta T$$

avec $Q = Q_2 - Q_1$ (la fonction Q n'est pas une différentielle totale exacte)

*Ce sont alors **les chaleurs spécifiques(molaires ou massiques)**. Elles ne sont pas mesurables. On a transformé la segmentation (discrète) en une fonction continue. Ces grandeurs dépendent de la quantité de matière. Leur unité est donc **$J.K^{-1}.mol^{-1}$** .*

X.3. La chaleur latente

La chaleur latente est la chaleur nécessaire à 1 kg de matière pour

changer d'état à température constante, elle est définie par : $Q = m L$

L est la chaleur massique associée à un changement d'état, cette chaleur est soit libérée ($V \rightarrow L$) ou absorbée ($L \rightarrow V$). On distingue entre chaleurs latentes de fusion, de vaporisation, de sublimation etc.



***Remarque :** Les changements d'état sont mis à profit dans les Machines Thermiques car ils **libèrent** d'importantes quantités de chaleur : ceci permet de réduire sensiblement la taille des échangeurs et des compresseurs (économie de matière et d'énergie.)

X.4. Loi des mélanges

Par contact ou mélange de deux corps (a et b) à des températures différentes (T_a et T_b), il y a transfert de chaleur : à l'équilibre thermique les deux corps ont alors même température et $T = T_m$ (température finale ou d'équilibre du mélange.)

La température du mélange T_m s'obtient à partir du bilan d'énergie des deux systèmes ou corps.

$Q_a + Q_b = Q_p$ où, Q_p sont les pertes de chaleur du système non adiabatique.

Si le système est adiabatique ($Q_p = 0$), alors on a : $m_a c_a (T_m - T_a) + m_b c_b (T_m - T_b) = 0$ enfin,

$$t_M = \frac{m_a C_a t_a + m_b C_b t_b}{m_a C_a + m_b C_b}$$

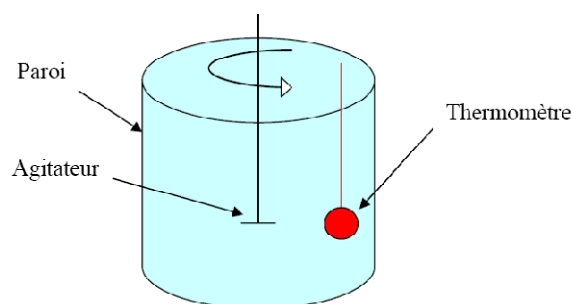
X.5. Calorimètre

Un calorimètre est un récipient à l'intérieur duquel on effectue les réactions ou on provoque tout autre phénomène dont on veut mesurer l'effet thermique (voir le schéma). On distingue des calorimètres :

- adiabatiques: dans lesquels on évite tout échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- isotherme : où la température reste constante.
- A conduction : où l'on mesure un flux thermique.

Un calorimètre est constitué généralement d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une paroi calorifuge. Il sert à déterminer les capacités calorifiques et les chaleurs spécifiques

Les courbes de chaleur spécifique sont obtenues principalement à pression constante. En effet techniquement, il est plus simple de maintenir une pression qu'un volume occupé par un gaz. Les mesures en seront d'autant plus précises.



Représentation schématique d'un calorimètre