

# Chapitre II : *Généralités*

Module : Thermodynamique  
Filière SMI/A (S1)

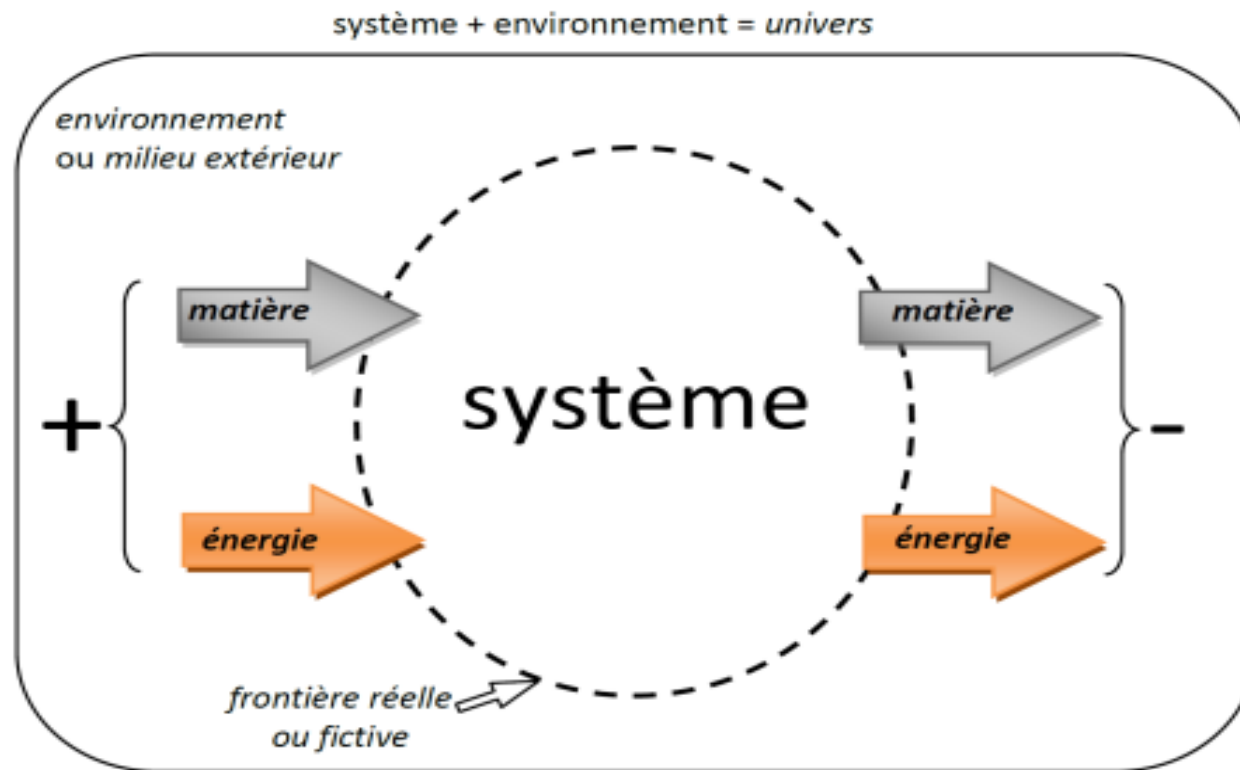
## I.1. But de la thermodynamique

La thermodynamique est une science permettant de **décrire les systèmes et d'étudier leur évolution en fonction des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur (M.E)**. Cette étude peut être considérée sous de manières ou aspects différents :

- **Aspect macroscopique** : le système est considéré dans son ensemble en étudiant les grandeurs physiques macroscopiques facilement mesurables comme la pression( $P$ ), le volume ( $V$ ), la température ( $T$ )... pour établir des lois macroscopiques reliant ces grandeurs entre elles. **C'est la thermodynamique classique.**
- **Aspect microscopique** : dans ce cas là on s'intéresse au comportement individuel des particules qui constituent le système (atomes, molécules,...) en utilisant une méthode statistique pour évaluer les valeurs moyennes des grandeurs mesurables. **C'est la thermodynamique statistique.**

## I.2. Système thermodynamique (S.T) et milieu extérieur (M.E)

On appelle système thermodynamique l'ensemble des corps situés à l'intérieur d'une surface fermée appelée frontière. Le milieu extérieur constitue, donc le reste de l'univers

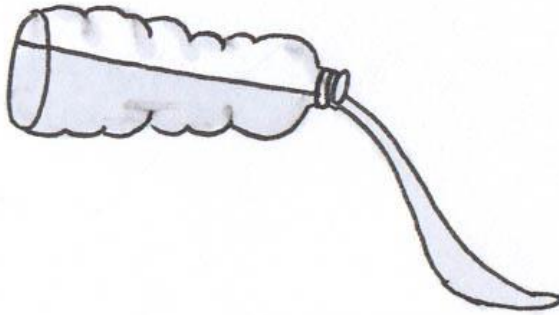


## I.2. Système thermodynamique (S.T) et milieu extérieur (M.E)

Un système peut être :

- **ouvert**: s'il peut échanger matière et énergie avec le milieu extérieur.
- **fermé**: s'il ne peut échanger que de l'énergie avec le milieu extérieur.
- **isolé**: s'il ne peut échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

ouvert



fermé



isolé



<b>Nature du système</b>	<b>Nature des échanges</b>	
	<b>Energie</b>	<b>Matière</b>
<b>Ouvert</b>	Oui	Oui
<b>Fermé</b>	Oui	Non
<b>Isolé</b>	Non	Non

**Nature des échanges de différents systèmes thermodynamiques**

### I.3. Variables d'état:

On appelle variables d'état d'un système thermodynamique, les variables macroscopiques observables permettant de décrire le système.

**Exemple :** la pression (P), le volume (V), la température (T)... Ces variables ne sont pas toutes indépendantes, mais liées entre elles par des équations, qui sont dites équations d'état du type:

$$F(P,V,T) = 0 \quad (I.1)$$

➡ Dans chaque état en équilibre thermodynamique, le nombre de variables indépendantes (variance) est donnée par la règle de GIBBS :

$$\nu = N + 2 - \phi$$

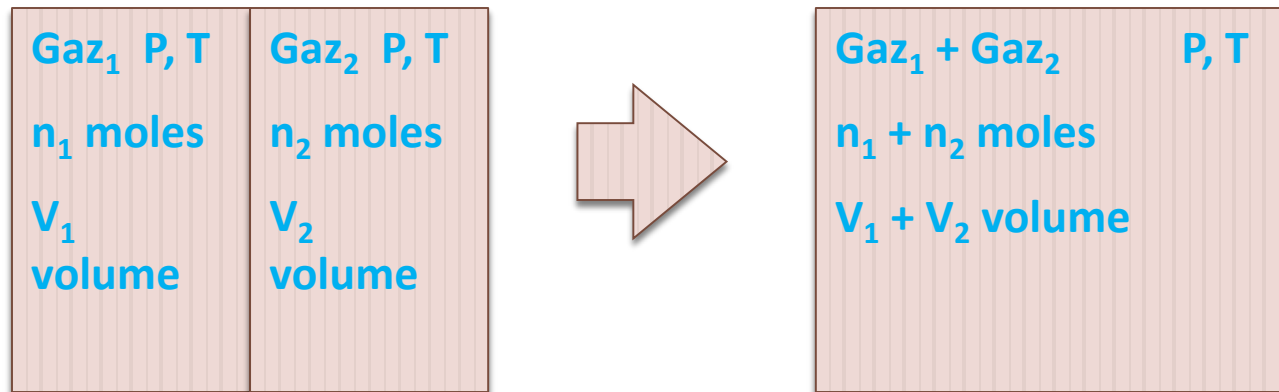
Où  $\nu$  est la variance du système,  $N$  est le nombre de constituants et  $\phi$  est le nombre de phases.

**Exemple :** considérons un corps pur ( $N = 1$ ) sous une seule phase ( $\phi = 1$ ), sa variance dans ce cas là est  $\nu = 2$ . Compte tenu de l'équation d'état (1) ce système peut être décrit par deux variables (P,V), (P,T) ou (V,T).

Il existe deux types de variables d'états:

**a) Variables intensives** : elles ne dépendent pas de la masse telles que la pression (P), la température (T)....

**b) Variables extensives** : elles dépendent de la masse comme le volume (V), l'énergie (U)....



Mélange de deux gaz se trouvant initialement à la même pression P et à la même température T.

## I.4. L'équilibre thermodynamique d'un système :

Un système simple est dit en **équilibre thermodynamique** s'il est immobile par rapport à un repère Galiléen et que son état n'évolue pas au cours du temps. Cela se traduit par:

- ✓ **L'équilibre mécanique** : pour un solide  $\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0}$   
pour une fluide pression uniforme.
- ✓ **L'équilibre thermique** : température uniforme partout.
- ✓ **L'équilibre chimique** : la composition ne varie pas.

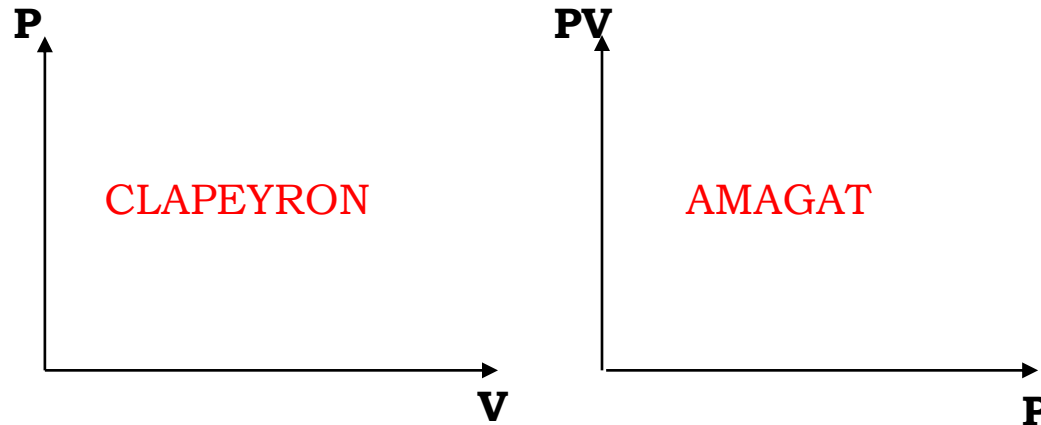
Système en état  
d'équilibre



Mêmes valeurs des variables d'état  
en tout point du système



L'état d'équilibre d'un système peut être représenté selon deux diagrammes



Diagrammes représentant l'état d'équilibre d'un système

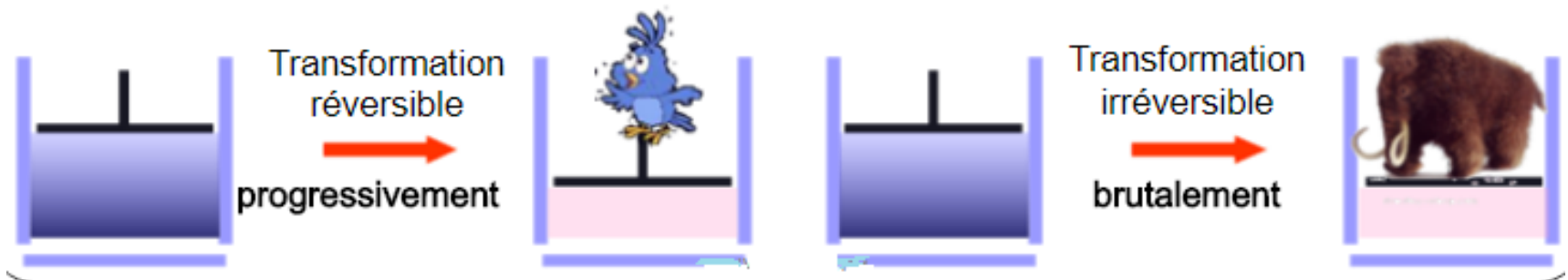
## I.5. Transformation d'un système:

Quant un système passe d'un état d'équilibre initial à un autre état d'équilibre final, on dit qu'il a subi une transformation thermodynamique.

- ✓ **Transformation ouverte**: l'état initial et l'état final sont différents.
- ✓ **Transformation fermée (cyclique)** : l'état initial et l'état final sont confondus.

### I. 5. 1. Transformation irréversible:

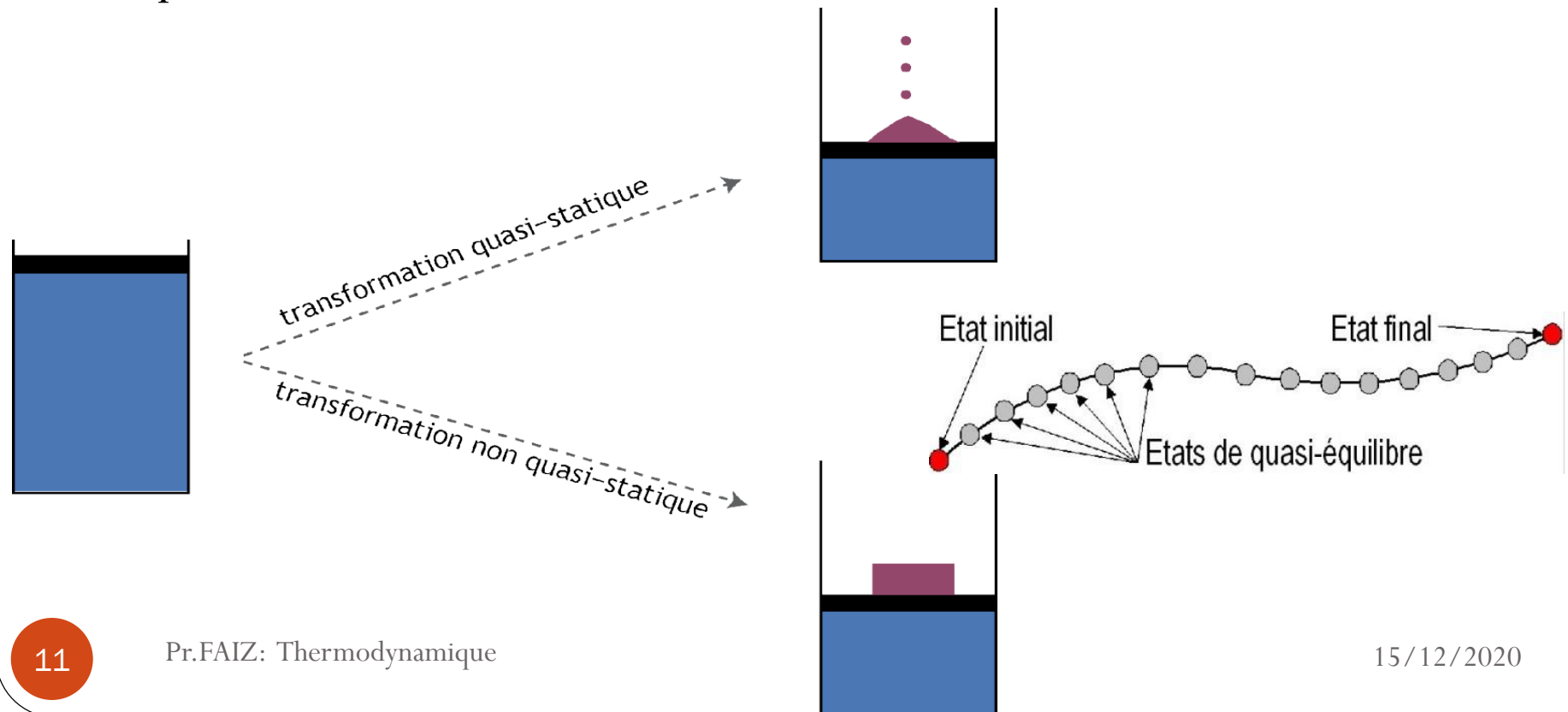
Soit une transformation qui fait passer un système d'un état d'équilibre initial A à un autre état d'équilibre final B. Si les états intermédiaires entre A et B ne sont pas connus, la transformation dans ce cas **est irréversible**.



## I. 5. 2. Transformation quasi-statique:

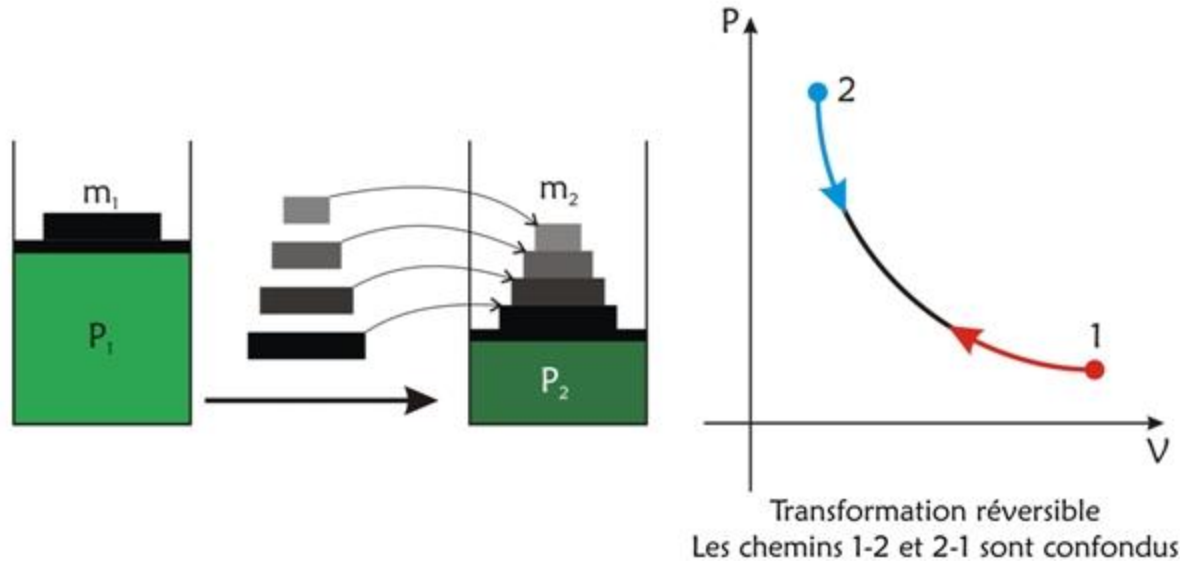
Si la transformation entre A et B est formée d'une suite d'états d'équilibre proches les uns des autres, on dit que la transformation est quasi-statique.

**Exemple:** on réalise une compression avec des billes de masse  $m$  chacune telles que  $\sum m = M$



### I. 5. 3. Transformation réversible:

Si maintenant les états intermédiaires entre A et B sont infiniment proches et si par une évolution inverse des variables d'état on revient à l'état A en repassant exactement par les mêmes états, alors la transformation est dite réversible (cas idéal).



### I. 5. 4. Autres Transformations:

- ✓ **Transformation isotherme:** elle se fait à température constante ( $T = \text{Cte}$ ),
- ✓ **Transformation isochore:** elle se fait à volume constant ( $V = \text{Cte}$ ),
- ✓ **Transformation isobare:** elle se fait à pression constante ( $P = \text{Cte}$ ),
- ✓ **Transformation adiabatique:** elle s'effectue sans échange de chaleur ( $Q = 0$ ).

## I. 6. Forme différentielle des fonctions d'état:

Les variables d'état (P, V, T), d'un système fermé et monophasé à l'état d'équilibre, sont liées entre elles par l'équation (I.1). Cette équation peut s'écrire de plusieurs façon différentes:

$$\mathbf{V = V(P,T), \quad P = P(V,T), \quad T=T(P,V)}$$

Il est très utile d'introduire les différentielles ainsi que les dérivées partielles de ces fonctions lors de très faibles variations de ces quantités.

En écrivons les différentielles dV, dP et dT, on déduit les relations suivantes

$$\text{a) } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = 1 \quad \text{b) } \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 1$$

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

$$\text{d) } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \quad (\text{Identité de Reech})$$

## I. 7. Coefficients thermo-élastiques :

Les coefficients thermo-élastiques permettent d'exprimer la variation de volume ou de pression subie par le système en fonction de ces mêmes variables et ainsi d'établir l'équation d'état d'un corps pur ou d'un mélange.

on définit les coefficients  $\alpha$  et  $\chi_T$  tels que:

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dP \quad (I.9)$$

Avec:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{Coefficient de dilatation isobare (K}^{-1}\text{)}.$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{Coefficient de compressibilité isotherme (Pa}^{-1}\text{)}.$$

Soit le même système décrit par les variables d'état indépendantes  $T$  et  $V$ , on définit les coefficients  $\beta$  et  $\xi$  tels que:

$$dP = \beta P dT - \xi P dV \quad (I.10)$$

Où:

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{Coefficient de compression isochore (K}^{-1}\text{)}.$$

$$\xi = - \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad \text{Coefficient de la variation relative de pression en fonction du volume à température constante (m}^{-3}\text{)}.$$

L' Identité de Reech peut être exprimée en fonction des coefficient thermo-élastiques :

$$\frac{\alpha}{\beta \chi_T} = P \quad (\text{Identité de Reech}).$$

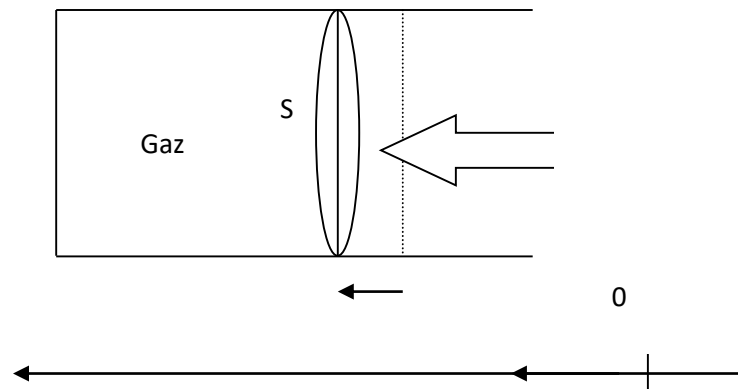
## I. 8. Travail d'une force de pression:

### ➤ Calcul du travail

Considérons un gaz enfermé dans un récipient dont le volume  $V$  peut varier grâce au déplacement d'un piston de surface  $S$ . Le travail est l'énergie produite **par le déplacement** d'une force sur **une distance** infiniment petite  $dl$  sous l'effet de la force appliquée  $F$ . On a:

$$|\delta w| = \left| \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dx} \right| = |F_{ext} \cdot dx| = \left| \frac{F_{ext}}{S} S dx \right| = |P_{ext} dV|$$

Où:  $P_{ext} = \frac{F_{ext}}{S}$  et  $dV = S dx$



Calcul du travail.



## I. 8. Travail d'une force de pression:

### ➤ Calcul du travail

si le volume augmente ( $dV > 0$ ), le système perd de l'énergie mécanique (le gaz "pousse" le piston).

Par convention, on définit le signe des changements d'énergie par rapport au système:

- tout ce qui est reçu par le système est compté **positivement**
- tout ce qui est perdu par le système est compté **négativement**.

Ainsi,  $\delta W$  doit donc être négatif si  $dV$  est positif. Puisque la pression  $P$  est toujours positive, on écrira:

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

En général, la Pression extérieure est différente de la pression intérieure du gaz (transformation irréversible).

Si la transformation est **réversible** ou **quasi-statique**, alors on a, à chaque instant,  $P_{\text{ext}} = P$ , et le travail élémentaire peut s'écrire:

$$\delta W = -P dV$$

Pour une transformation réversible finie amenant le gaz de l'état A à l'état B,  $\delta W$  s'écrit:

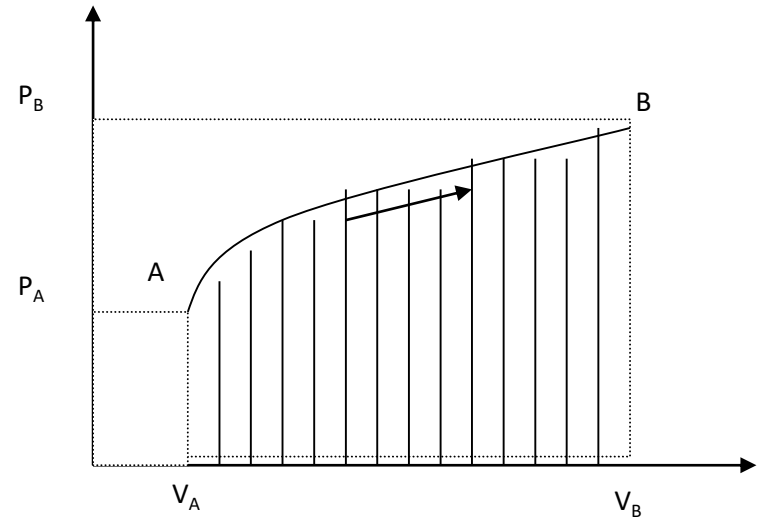
$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} \delta W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

## ➤ Représentation graphique:

**Cas étudié:** Transformations réversibles ou quasi-statiques pour lesquelles la pression est définie à chaque instant.

La représentation la plus commode pour calculer le travail est le diagramme de CLAPEYRON.

**Transformation ouverte:** le système passe de l'état A à l'état B par une transformation réversible quelconque



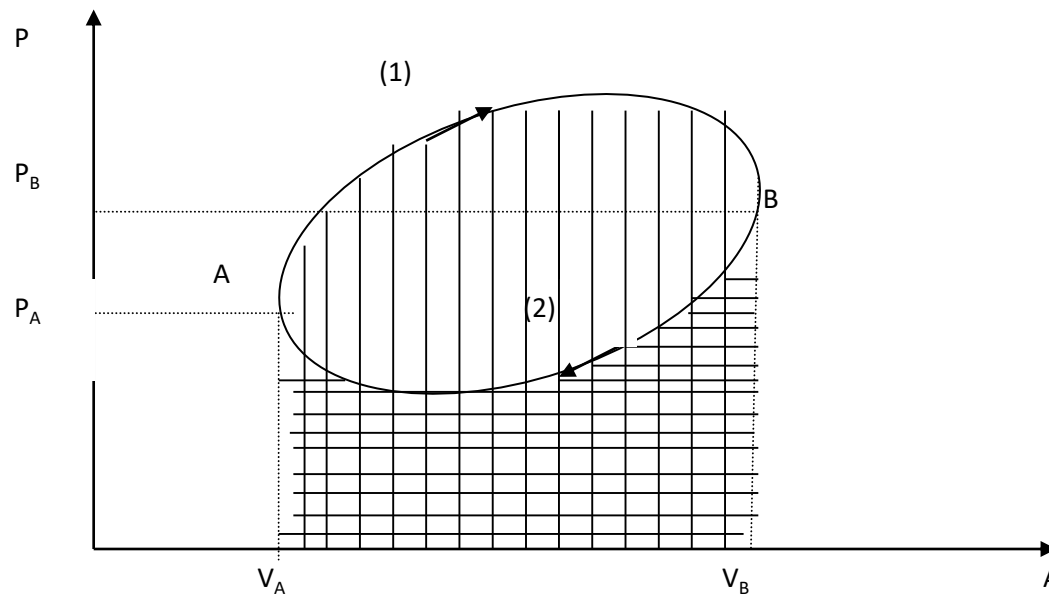
Le travail correspondant à cette transformation est  $W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$

Dans de la figure, la quantité  $W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$  est l'aire délimitée par la courbe AB et l'axe des volumes (représentée par |||).

Comme  $V_B > V_A$  (détente), alors cette aire est positive et  $W < 0$ .

**Transformation cyclique** : L'état d'équilibre initial est confondu avec l'état fondamental.

Pour simplifier le problème, considérons les points A et B et envisageons les trajets (1) et (2)



- Transformation AB selon le chemin (1):

$$W_{AB} = - \int_{v_A}^{v_B} P dV = -S_1 \quad (\text{l'aire } |||)$$

- Transformation BA selon le chemin (2):

$$W_{BA} = - \int_{v_B}^{v_A} P dV = S_2 \quad (\text{l'aire } \equiv)$$

Le travail total du cycle est  $W = W_{AB} + W_{BA} = -S_1 + S_2$

Mais  $S_2 < S_1$ , alors:  $W < 0$ .

D'où: si le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre, alors  $W < 0$ . Il est positif dans le cas contraire.