CHAPITRE I

1

à l'équilibre : $P_{int} = P_{ext}$.

un système fermé est un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur. (mais il peut tout de même échanger de l'énergie).

$P = \frac{dF}{dA} |\cos\theta|$ { force $d\vec{F}$ appliqué à une surface $d\vec{A}$, θ l'angle entre $\vec{F}$ et la normale à la surface

↳ vient des collisions entres molécules pour un gaz

↳ vient de la gravité pour les liquides (pression hydrostatique)

$1 bar = 10^5 Pa$

variable → extensive : proportionnelle à quantité de matière
↳ ex : Volume, masse, charge électrique...

variable → intensive : pas proportionnelle
↳ ex : Pression, température...

Rmq : le quotient de deux variable intensive est extensif.

état de repos : - cesse d'évoluer
- plus d'échange d'énergie (interne et externe)

état d'équilibre : - état de repos
- stable par rapport aux perturbat° extérieurs

ex : s'il évolue d'un état ① à un état ② sans l'influence d'une perturbat° extérieur, il doit revenir à l'état ① (l'état stable) lorsque la perturbation cesse.

système thermoélastique : équilibre thermique, mécanique et chimique

↓ pas de variat° de composit° du système

$T = T_{ext}$ et est homogène au système.

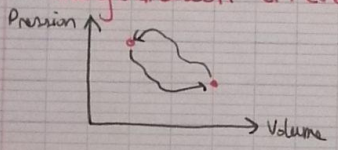
$P = P_{ext}$ et est homogène au système.

	Caractéristiques
Isotherme	$T = T_{ext} = cte$ à *
Isotempérature	$T = T_{ext} = cte$ à t_i et t_f
Isobare	$P = P_{ext} = cte$ à *
Isopression	$P = P_{ext} = cte$ à t_i et t_f
Isochore	$V = cte$ à *
Isovolume	$V = cte$ à t_i et t_f
Adiabatique	Pas d'échange chaleur avec l'ext. $\Rightarrow Q = 0$

réversible

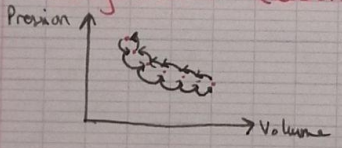
irréversible

Transformation irréversible :



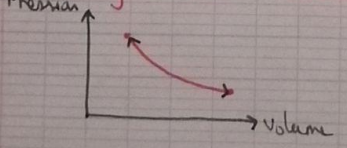
- modification brusque
- on connait que état i. et f. qui sont des états d'équilibre

Transformation quasistatique :



- modification progressive
- il y a des palier où on laisse le système se mettre en équilibre

Transformation réversible :



- modification lente
- on connait l'état du système à chaque instant
  ↳ ⚠ modèle : pour comparer mais pas réel.

variat° élémentaire de $Z = \sum_{i=1}^{n} A_i \, dx_i$

$$dZ = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} \cdot dx_i$$

$x_{j \neq i}$ les autres variables sont constantes.

$V = f(T, P)$ ← par déterminer : $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) . dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) . dT$

3

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial x_j}\right)_{x_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i}\right)_{x_{j \neq i}} \quad \forall i,j$$ ← dérivées croisées

↑ L égalité est fausse ⇒ δZ est une forme diff.
sinon dZ est une différentielle

dZ ⇒ différentielle ⇒ $\exists Z$ une fonct° d'état

fonct° d'état : - variat° entre deux états indépendante du chemin suivi
- sa variat° pour une transformation cyclique est nul

<u>par opposition :</u>

δZ ⇒ forme différentielle ⇒ impossible de trouver Z.
Z dépend du chemin suivi. ⚠ ΔQ n'existe pas !
il est quand même possible de trouver le facteur intégrant.
formule : g est le facteur intégrant et dY une diff :

$$g(x_i, x_j) . \delta Z = dY$$

↑ ainsi dérivé croisé vraie.

coefficient
- de dilatation isobare ($P = P_{ext}$ à *) : $\alpha = \frac{1}{V} . \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- de compressibilité isotherme ($T = T_{ext}$ à *) : $\chi = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
- de variat° de pression isochore ($V = cst$ à *) : $\beta = \frac{1}{P} . \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

$V = f(T,P) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T . dP$
$P = f(T,V) \Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V . dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T . dV$
$T = f(P,V) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P . dV$
équations d'état

$$\alpha = \beta . \chi . P$$

gaz parfait ⇒ % molaire = % volumique

$V_{molaire\ gaz} = 22{,}4 \times 10^{-3}\ m^3.mol^{-1}$ et $m^3.mol^{-1} \Leftrightarrow L.mol^{-1}$

1 cm Hg = 1333,22 Pa

4

$T(Kelvin) = \Theta(celcius) + 273{,}15$

$PV = nRT$ ← en K

P en Pascal et V en m^3 !!!!
1 bar = 10^5 Pa 1000 L = 1 m^3

$P_{atm} = 101\,325$ Pa

$R = 8{,}3145\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ (constante universelle des "gaz parfaits")

$P_i = \frac{n_i.R.T}{V} = x_i P_{atm}$ → $= 1 \times 10^5$ Pa = 1 bar

x_i = % molaire = % volumique

$P = \sum_{i=1}^{n} P_i$ ← Loi de Dalton

↳ uniquement pour les mélanges de gaz parfaits.

$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$

$l = l_0\left[1 + \alpha(T - T_0) + \frac{F}{F_0}\right]$ ← force de traction

l : longueur

CHAPITRE II

$W = W_p + W_u$

W_u : tout les autres travaux = 0 si thermoélastique

travail mécanique des forces et pression venant de l'extérieur

$W_p = W_e + W_f$

W_e : travail de la pression environnante

W_f : travail lié aux force extérieures appliquées

Chaleur ≠ élevé de température

$\delta W_f = F.dx = \frac{-F}{A}.dV$?

$\delta W_e = F_e.dx = P_e.A.dx = -P_e.dV$

$\delta W_p = \delta W_e + \delta W_f = F.dx - P_e\,dV$

$= \frac{F}{A}.A.dx - P_e.dV = -\left(\frac{F}{A} + P_e\right)dV = -P_{ext}.dV$

réversible ⇒ P = variable
irréversible ⇒ P = P_{final}

calorifugé ⇒ adiabatique

syst. fermé ⇒ thermoélastique

5

$$W_p = \int_{x_A}^{x_B} \vec{F}.d\vec{x} - \int_{V_B}^{V_B} P_e.dV$$

ou

$$W_p = -\int_{V_A}^{V_B} \left(\frac{F}{A} + P_e\right).dV = -\int_{V_A}^{V_B} P_{ext}.dV$$

transformation réversible : $\frac{F}{A} + P_{atm} = P_{ext} = P$

thermoélastique : $W_u = 0$

transfo. réversible (lente) ⇒ $P_{ext} = P_{syst}$
transfo. irréversible ⇒ $P_{ext} = P^{syst}_{finale}$

$$\overbrace{dU + dE_c + dE_p}^{dE_t} = \delta W_p + \delta W_u + \delta Q$$

U : énergie interne ; E_c : E cinétique ; E_p : E potentiel

$$\underbrace{\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p}_{\Delta E_t} = \overbrace{W_p + W_u}^{W} + \underbrace{Q}_{0 \text{ si adiabatique}}$$

souvent $dE_c \simeq dE_p = 0$ (pas de variation E_c ni E_p).
système thermoélastique ⇒ $W_u = 0 = E_c = E_p$
⇒ $dU = \delta W_p + \delta Q$

gaz parfait :
- $dU = n.C_v.dT$ avec $C_p - C_v = R$ → $J.mol^{-1}.K^{-1}$; $\Delta U = \int_A^B n.C_v.dT$
- $C_p - C_v = R$ (Relation de Mayer) ; $\Delta U = \int_A^B m.C_v'.dT$

liquide : $C_p' - C_v' = \frac{R}{M}$

transfo adiabatique réversible GP : $P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = cst$; $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

6

$$dV = \Theta . dx + X . dy$$

$$\Rightarrow dV = f(x) + X . dy$$

$$\Rightarrow V = f(x) + \int X . dy$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = f'(x) + \frac{\partial (\int X . dy)}{\partial x}$$

$$dV = f'(x) . dx + \frac{\partial (\int X . dy)}{\partial x} . dx$$

CHAPITRE IV

f° d'état enthalpie : $H = U + PV$

syst thermoelastique fermé et (E_p et E_c sont cst),
$dU = \delta W_p + \delta Q = -P_{ext}.dV + \delta Q$

transfo élémentaire isobare $\Rightarrow P = P_{ext} \Rightarrow dH = d(U+PV) = dU + P.dV$.
$\Rightarrow dU + PdV = \delta Q_p$
$\Rightarrow dH = \delta Q_p$
$\Rightarrow \Delta H_{A\to B} = Q_p$

réversible
thermoélastique
$\Delta E_p = \Delta E_c = 0$
$\Rightarrow dH = n.C_p.dT + [nR+V]dP$

⚠ attention aux changements d'états !!!

GP ou isobare thermoélastique
$\Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n.C_p.dT$ (en $J.mol^{-1}$)

travail lors d'un transvasement : $W_e = P_1V_1 - P_2V_2$
généralement : $W_e = \sum_1^n P_iV_i - \sum_1^{n'} P_jV_j$

écoulement stationnaire + syst non thermoélastique ($\dot{W}_u \neq 0$)

$$\left[\sum_{s=1}^{n'} \dot{m}_s \left(h_s + \underbrace{\frac{1}{2}\omega_s^2}_{E_c} + \underbrace{g z_s}_{E_p}\right)\right] - \left[\sum_{e=1}^{n} \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2}\omega_e^2 + g z_e\right)\right] = \dot{W}_p + \dot{W}_u + \dot{Q}$$

avec $\sum_{s=1}^{n'} \dot{m}_s = \sum_{e=1}^{n} \dot{m}_e$

$\dot{m}$: débit massique ($kg.s^{-1}$)

$\dot{W}_p, \dot{W}_u, \dot{Q}$: $J.s^{-1}$

$[h_2 = h_1] \Rightarrow$ isenthalpe

isobare $\Rightarrow P$ cst $\Rightarrow \delta Q_p = dH \Rightarrow Q_p = \Delta H$
isobare + isotherme $\Rightarrow Q_p = \Delta H = \xi \, \Delta_r H_{T,P}$ → donné, enthalpie de la réact° à P et T cst.

$Q_p > 0 \Rightarrow$ endothermique (prend la chaleur)
$Q_p < 0 \Rightarrow$ exothermique (cède de la chaleur)

$C_p \simeq C_v$ pour un solide ou liquide incompressible.

8 isotherme + isochore $\Rightarrow Q_v = \Delta U = \sum \Delta U_{T,V}$

CHAPITRE V

transfo cyclique monotherme : $\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$

$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta\sigma$ ($J.K^{-1}$)

$\delta\sigma = 0$ si réversible, > 0 si irréversible $\Rightarrow$ impossible : < 0.

$\frac{\delta Q}{T_e}$: bilan d'entropie ; $\frac{\delta Q_r}{T}$: déf. de S

système fermé

$\dot{\sigma}_{tot} = \sum_1^s \dot{m}_s . s_s - \sum_1^e \dot{m}_e . s_e - \sum_1^j \frac{\dot{Q}_j}{T_{e,j}}$ (en $J.K^{-1}.s^{-1} \Leftrightarrow W.K^{-1}$)

sortie ; entrée ; sources

système ouvert.

GIBBS

irréversible : $dU = \delta Q + \delta W = T_e . \delta S_e - P_e . dV + \delta W_r = T_e \delta S_e - P_{ext} dV$

réversible :
- $dU = \delta Q_r + \delta W_r = T . dS - P . dV$
- $dH = d(U + PV) = dU + P . dV + V . dP = T . dS + V . dP$

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{n . C_v}{T}$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{n . C_p}{T}$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\ell}{T}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\ell}{T}$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{n . R}{T}$

GP : $\ell = P$ et $R = -V/n$

pour GP idéal ($\Leftrightarrow C_p$ et C_v ne dépendent pas de T.)

$= 0$ si liquide ou solide incompressible

* T et V : $dS = \frac{n . C_v}{T} . dT + \frac{P}{T} . dV = \frac{n C_v}{T} . dT + \frac{nR}{V} . dV$
* T et P : $dS = \frac{n . C_p}{T} . dT - \frac{V}{T} . dP = \frac{n . C_p}{T} . dT - \frac{nR}{P} . dP$
* V et P : $dS = \frac{n . C_p}{V} . dV + \frac{n . C_v}{P} . dP$