



# Concepts de bases

- **Introduction**
- **L'outil Mathématique pour la thermodynamique**
- **Notion de système thermodynamique**
- **Etat d'un système, variables, équations et fonctions d'état**
- **Représentation graphique d'un état**

# A- Introduction et outil mathématique

## I-Introduction sur la thermodynamique

La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques déjà construites, la relation entre les phénomènes *thermiques* et les phénomènes *dynamiques*.

Actuellement c'est : La sciences des **transformations** de la matière et de l'énergie.

**La thermodynamique a un caractère universel. Toute théorie ne vérifiant pas les principes de la thermodynamique est mise en doute.**

Il existe deux approches thermodynamiques :

- Approche **macroscopique**  
(Variables macroscopiques : pression  $p$ , volume  $V$ , molarité  $n$ , température  $T$  )
- Approche **microscopique** ou **thermodynamique statistique** :  
prend en compte position et vitesse de chaque particule élémentaire du système (traitement statistique)

## II- Quelques notions de mathématiques pour la thermodynamique

### 1-Différentielle d'une fonction à une seule variable :

la fonction d'une variable  $f(x)$  on associe, pour chaque valeur de  $x$ , la différentielle:

$$df = f' = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) dx$$

### 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

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

**De manière analogue, on peut déterminer les dérivées partielles de fonctions de plus de deux variables, en fixant temporairement toutes les variables sauf celle par rapport à laquelle on désire dériver la fonction. On peut également définir les dérivées partielles d'ordre supérieur en réitérant l'opération de dérivation.**

### 3-Différentielle d'une fonction à plusieurs variables

Si on veut connaître la variation  $df(x,y)$  lorsqu'on passe du point  $(x,y)$  au point infiniment voisin  $(x + dx, y + dy)$ , on doit faire varier d'abord  $x$  de  $dx$  en laissant  $y$  constant, puis opérer de même avec  $y$ . On peut donc poser par définition la différentielle :

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

#### *Application*

Déterminer la différentielle  $df(x,y)$  de la fonction :

$$f(x,y) = 4x^3 - 6xy + 5y^2$$

$$\text{on a : } f(x, y) = 4x^3 - 6xy + 5y^2$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y &= \left( \frac{\partial(4x^3 - 6xy + 5y^2)}{\partial x} \right)_y \\ &= 12x^2 - 6y \end{aligned}$$

$$\text{Donc : } \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y = 12x^2 - 6y$$

$$\text{on a : } f(x, y) = 4x^3 - 6xy + 5y^2$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x &= \left( \frac{\partial(4x^3 - 6xy + 5y^2)}{\partial y} \right)_x \\ &= -6x + 10y \end{aligned}$$

$$\text{Donc : } \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = -6x + 10y$$

finalement la forme différentielle  $df(x, y)$  de la fonction  $f(x, y)$  est:

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

$$df(x, y) = (12x^2 - 6y)dx + (-6x + 10y)dy$$



## 4- Formes différentielles

Les expressions de la forme :  $\delta f(x,y) = V(x, y) dx + W(x, y) dy$  ,ne sont pas toujours des différentielles totales exactes. L'égalité des dérivées secondes croisées permet de reconnaître les D.T.E.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial W(x,y)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial V(x,y)}{\partial y}$$

La forme différentielle,  $\delta f(x,y)$  est totale exacte si et seulement si :

$$\left[ \frac{\partial V(x,y)}{\partial y} \right]_x = \left[ \frac{\partial W(x,y)}{\partial x} \right]_y$$

dans ce cas, on la notera par  $df(x,y)$ .

## Application

**Déterminer si la forme différentielle suivante est différentielle totale exacte**

1.  $\delta f(x, y) = 2xydx + x^2dy$

on a :  $\delta f(x, y) = 2xydx + x^2dy$  et  $\delta f(x, y) = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy$

donc ;  $\begin{cases} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y = 2xy \\ \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = x^2 \end{cases}$  on sait que  $\begin{cases} \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \\ \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \end{cases}$

donc ;

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial y} (2xy) \\ \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (x^2) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \right) = 2x \\ \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \right) = 2x \end{array} \right.$$
$$\Rightarrow \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \right) = \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} \right)$$

*donc* La forme différentielle ,  $df(x, y)$  est totale exacte

# B-Notion de système thermodynamique

## I- Le système

### 1 Définitions :

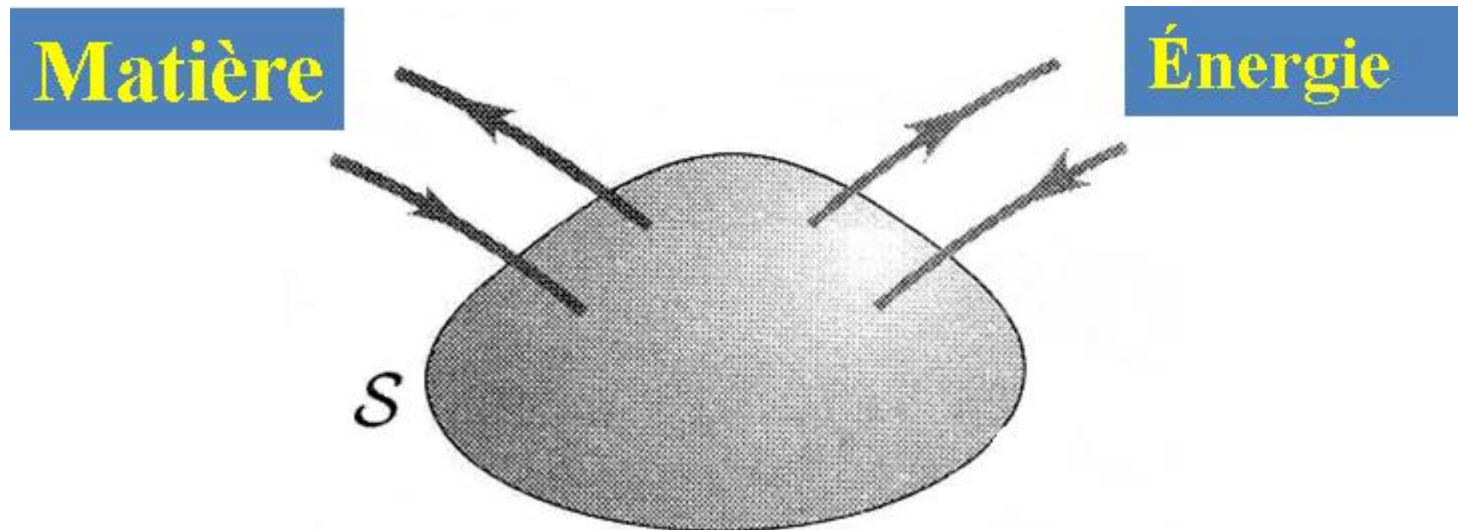
Le *système*  $S$  est une partie de l'*univers* à laquelle on porte de l'intérêt. Le reste de l'univers est appelé « *milieu extérieur* ».

Il est constitué (pour ce qui nous concerne) d'un **grand** nombre de particules microscopiques (atomes ou molécules) délimitées par une surface fixe ou mobile, à travers laquelle sont susceptibles de s'effectuer des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

Un système peut être *ouvert* , *fermé* ou *isolé* , et chacun de ces trois termes a un sens précis.

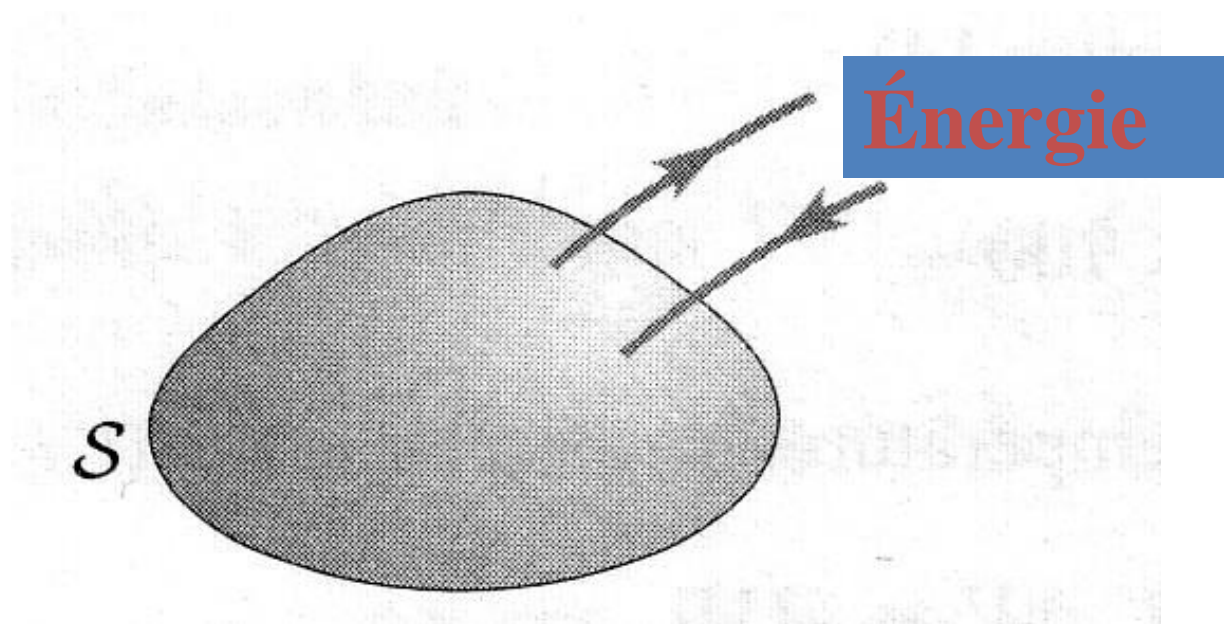
**2- *Système ouvert*** : il peut échanger avec l'extérieur de la matière et de l'énergie.

**Exemple** : *du bois qui brûle.*



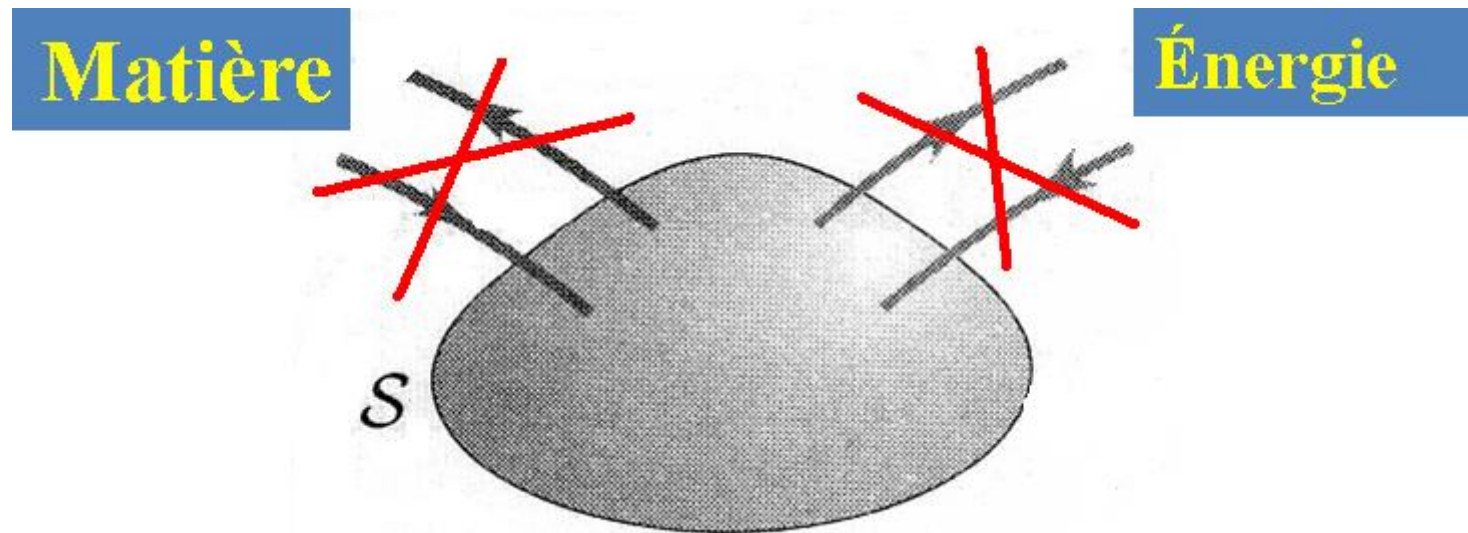
**3- Système fermé :** il peut échanger avec l'extérieur de *l'énergie* mais pas de *la matière*.

**Exemple :** Le gaz (**fréon**) circulant dans le circuit d'un réfrigérateur.



**4- *Système isolé* :** il ne peut échangé avec le milieu extérieur **ni énergie ni matière.**

**Exemple :** Thermos.

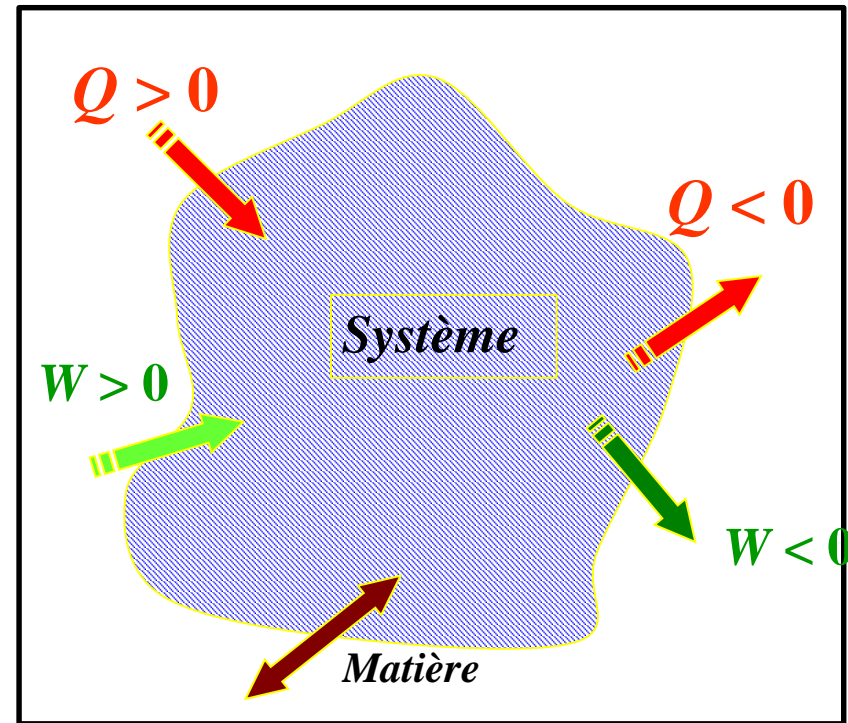


## 5- Conventions (du banquier) :

Les échanges d'énergie entre *le système* et *le milieu extérieur* s'effectuent par transfert de travail  $W$  ou de chaleur  $Q$ . Le signe des quantités  $W$  et  $Q$  qui décrivent ces transferts est défini conventionnellement.

Les énergies échangées avec le milieu extérieur seront affectées :

- d'un signe positif lorsqu'elles seront reçues par le système
- d'un signe négatif lorsqu'elles seront cédées par le système.





## II- Etat d'un système, variables, équations et fonctions d'état

### 1 Variables et équation d'état :

Connaître l'état d'un système, c'est déterminer (à tout instant  $t$ ) **les valeurs** d'un **nombre minimum** de *grandeur mesurables* (la quantité de matière, la pression, la température, le volume...) appelées pour cette raison **variables d'état** *capables de décrire le système*.

Les variables d'état ne sont toujours pas indépendantes, certaines d'entre elles peuvent être liées par une relation appelée **équation d'état** du type :  $f(P, V, T, \dots) = 0$

L'exemple le plus connu est celui du **GAZ PARFAIT**, pour lequel la pression  **$P$** , le volume  **$V$** , la température  **$T$**  et le nombre de moles ( **$n$** ) sont liés par la relation :

$$PV - nRT = 0$$

Dans ce cas, *il n'y a que deux variables indépendantes :*

$$P = f(V, T) \quad \text{ou} \quad V = f(P, T) \quad \text{ou} \quad T = f(V, P)$$

Il suffit donc, pour définir l'état d'une certaine quantité de gaz parfait, de connaître la valeur **de** **deux des trois variables** puisque celle de la troisième en résulte.

On peut séparer l'ensemble de ces variables d'état en :

*variables extensives*, proportionnelles à *la masse* du système. Elles sont additives lors de la réunion de deux systèmes de même nature.

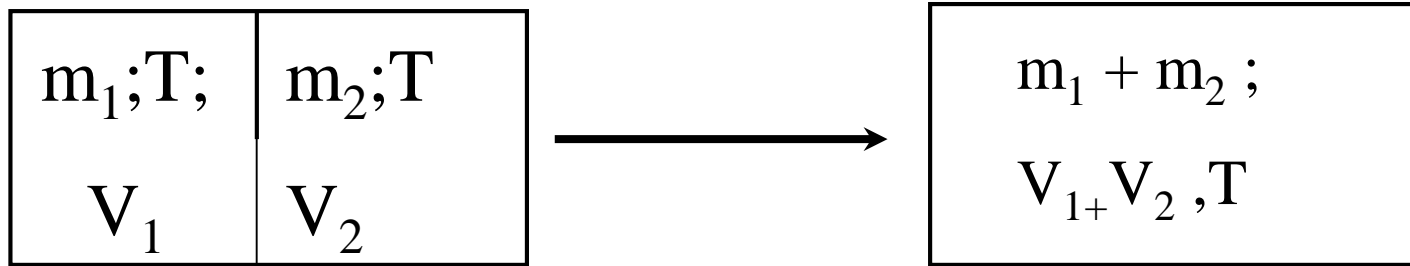
Exemple : *masse, volume,*  
*nombre total de particules....*

*variables intensives*, indépendantes de *la quantité* de matière contenue dans le système.

Exemple : *pression, température,*  
*masse volumique....*

## Exemple :

**1** litre d'eau à **300K** + **1** litre d'eau à **300K**  $\longrightarrow$  **2** litres d'eau à **300K**



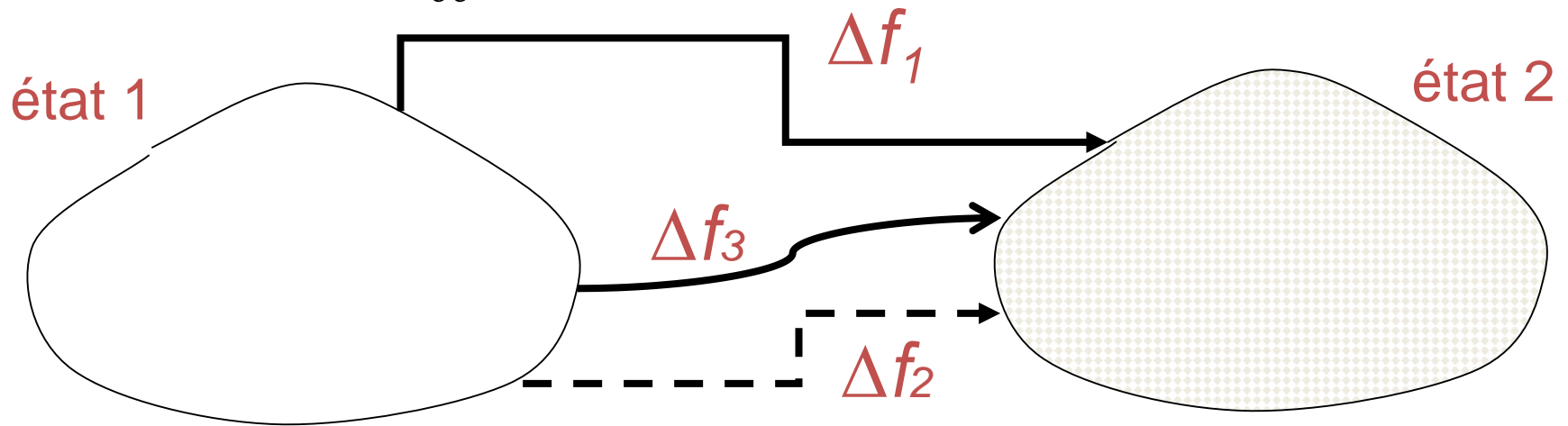
**Le volume** est une grandeur **extensive**

**La masse** est une grandeur **extensive**

**La température** est une grandeur **intensive**.

## 2 Fonction d'état :

Souvent, on peut réaliser des *transformations* entre un état 1 (*état initial*) et un état 2 (*état final*) de plusieurs façons différentes, c.à.d en empruntant des *chemins différents*.



En général, la variation  $\Delta f$ , entre l'état 1 et l'état 2, dépend du *chemin suivi*, **on remplace**  $\Delta f$  par  $\delta f$ .

Le travail  $\delta W$  et la chaleur  $\delta Q$  ne sont pas *des fonctions d'état* (***fonctions de transfert***).

Il existe en thermodynamique des *fonctions*  $f(P,V,T,...)$  liées aux variables d'état dont les variations  $\Delta f$  au cours d'une transformation sont *indépendantes du chemin suivi*.

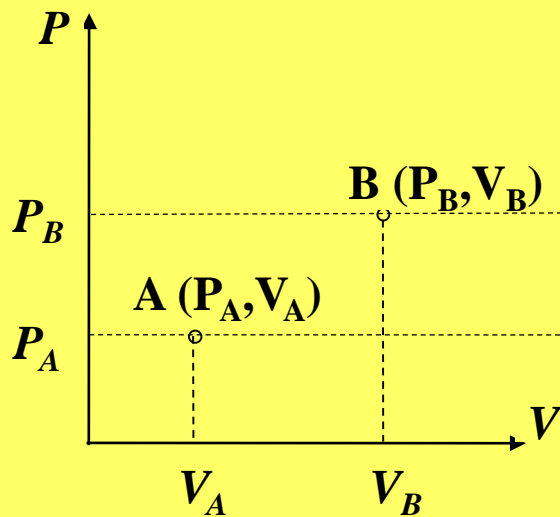
Ces fonctions sont dites *fonctions d'état* :

$$\Delta f_{1 \rightarrow 2} = f_2 - f_1 = \text{Cte} \quad \text{quelque soit le chemin suivi}$$

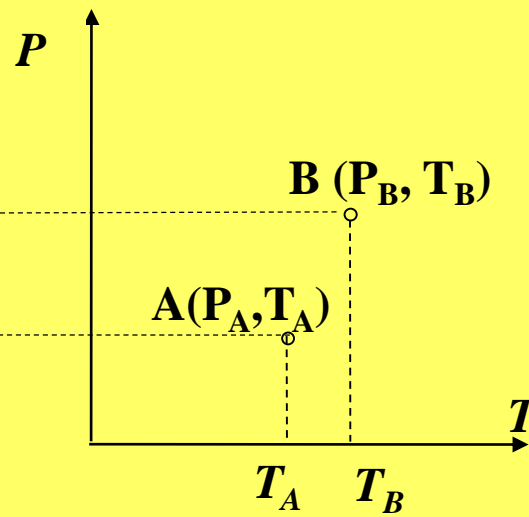
Exemple: L'enthalpie  $H$  et l'énergie interne  $U$  sont des *fonctions d'état* (donc la variation de ces fonctions est  $\Delta H$  et  $\Delta U$ ).

### III- Représentation graphique d'un état :

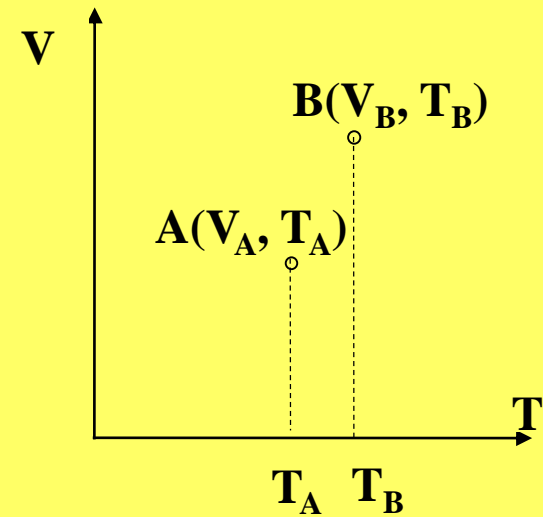
Considérons un système constitué de  $n$  moles d'un gaz parfait. Son *état* à un instant  $t$  est déterminé par la connaissance de *deux variables d'état indépendantes*. Cet *état* peut ainsi être représenté par *un point* dans l'un des *diagrammes* suivants :



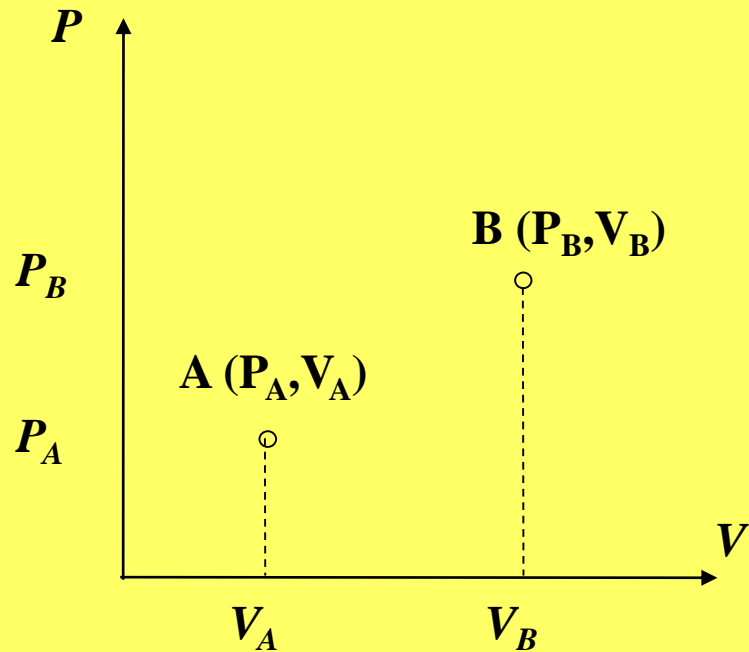
*Diagramme de  
Clapeyron*



*Diagramme (P,T)*



*Diagramme (V,T)*



*Diagramme de Clapeyron*

Dans le cas du diagramme de Clapeyron :

L'état A est caractérisé par les variables thermodynamiques

$$P_A, V_A, \text{ et } T_A = P_A V_A / nR$$

L'état B est caractérisé par les variables thermodynamiques

$$P_B, V_B, \text{ et } T_B = P_B V_B / nR$$



## IV- État d'équilibre :

Un système se trouve dans un état d'*équilibre* si les variables qui définissent son état ne varient pas au cours du temps, et si les variables *intensives* ont la même valeur dans toute l'étendue du système :

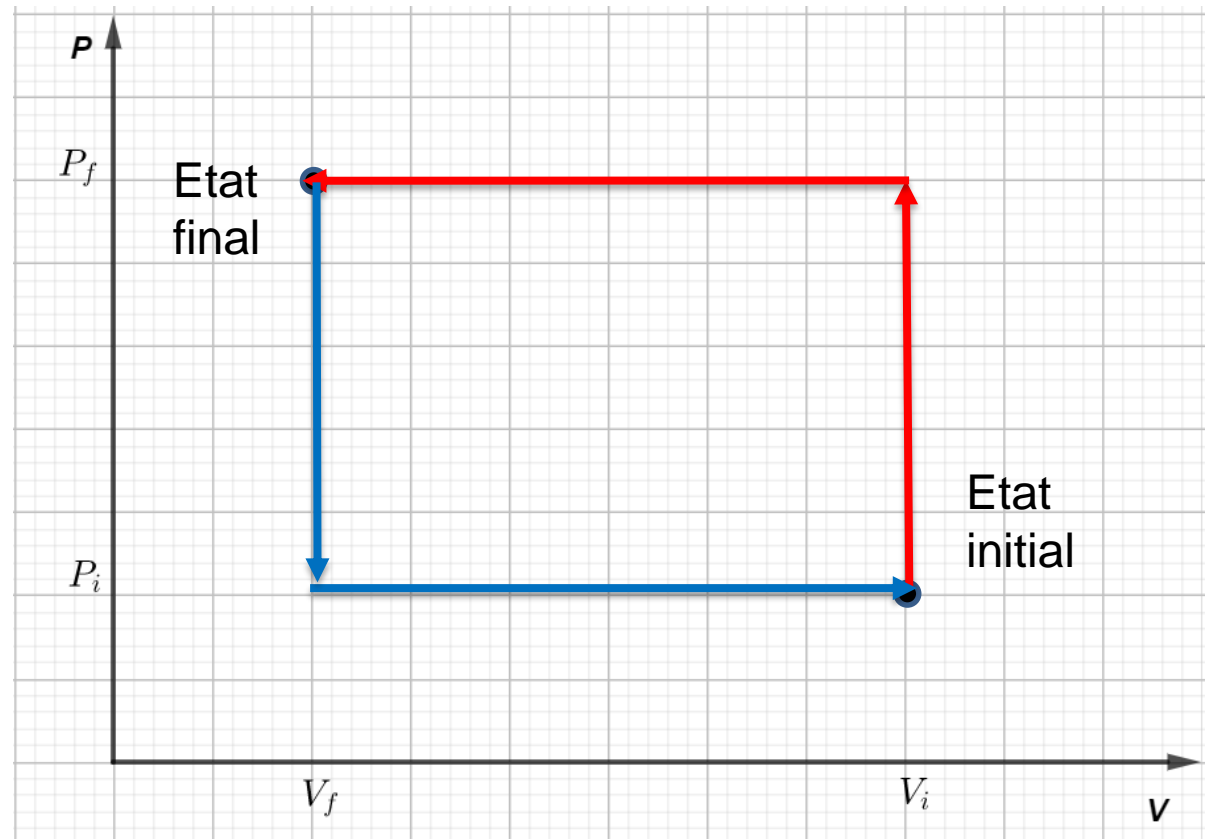
Par exemple : Si *la température* est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un *équilibre thermique*.

Si *la pression* est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un *équilibre mécanique*.

# V Les Transformations d'un système

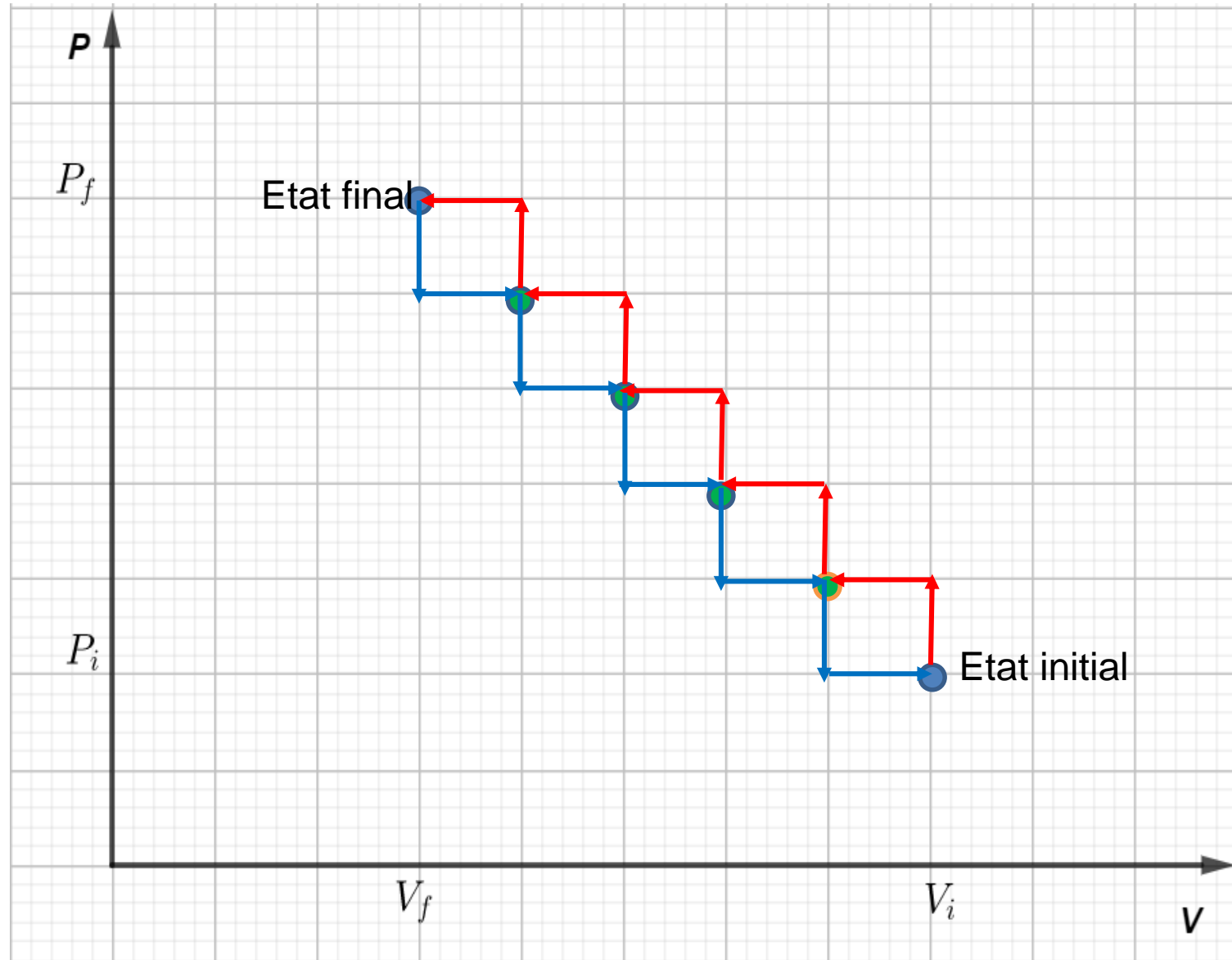
## V-1 Transformation irréversible :

C'est une transformation (brutale, Spontanée) si la transformation inverse ne passe pas par les mêmes états intermédiaires, et les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre.



## V-2 Transformation quasi-statique

C'est une transformation constituée d'une suite continue d'états d'équilibre interne *pour le système étudié*. A tout instant de la transformation, **les variables du système sont définies**.

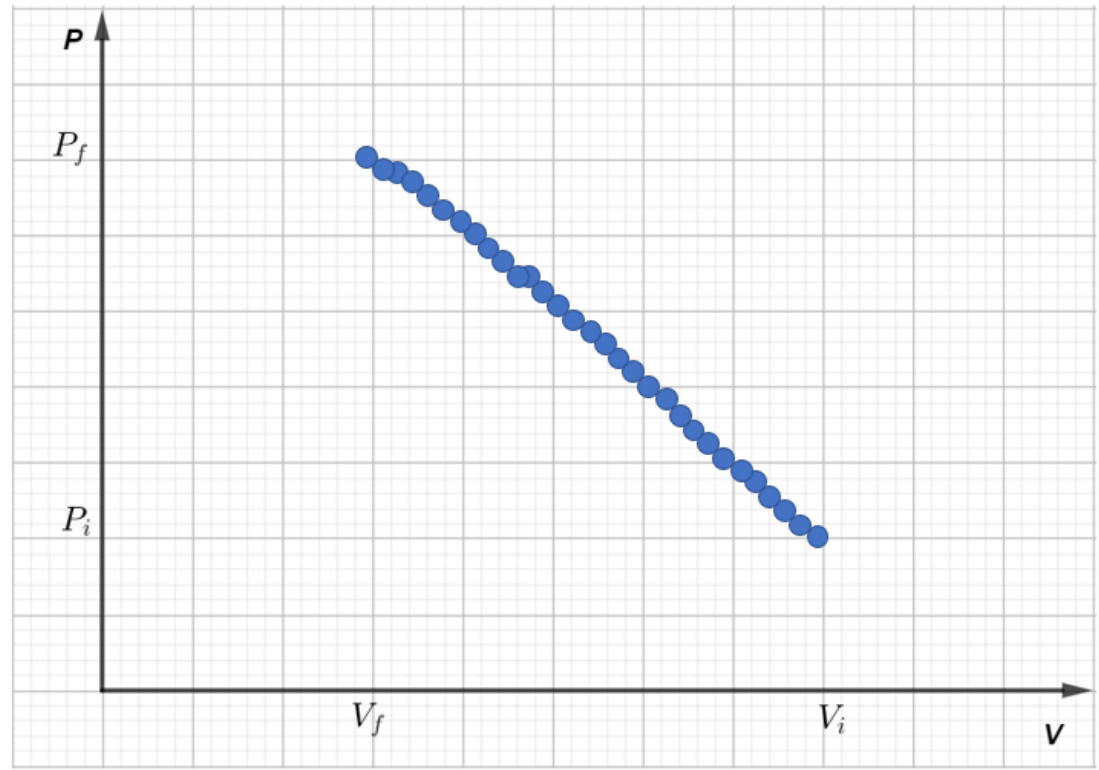


## V-2 Transformation réversible

C'est une transformation qui se fait par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins, *la condition d'équilibre concerne aussi bien le système étudié que le milieu extérieur.*

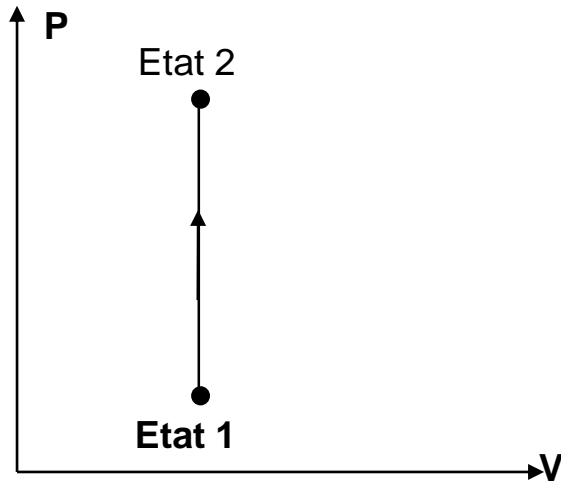
Une transformation est réversible si la transformation inverse passe par les mêmes états intermédiaires dans le sens inverse.

**REMARQUE** : Une transformation quasi statique n'est pas nécessairement réversible.



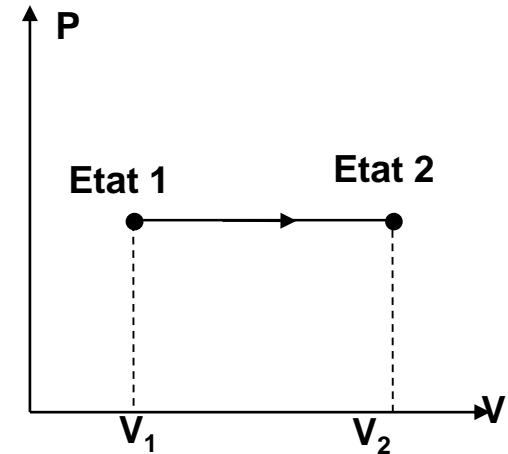
# 5 Transformations réversibles Particulières

## Transformation Isochore



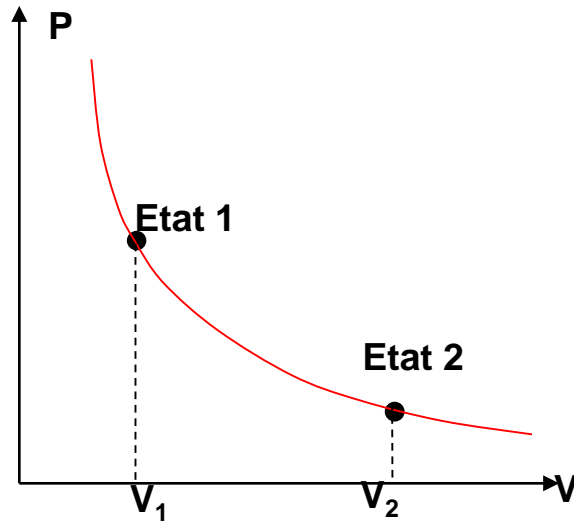
*C'est une transformation au cours de laquelle le volume demeure constant ( $V = Cste$ ).*

## Transformation Isobare



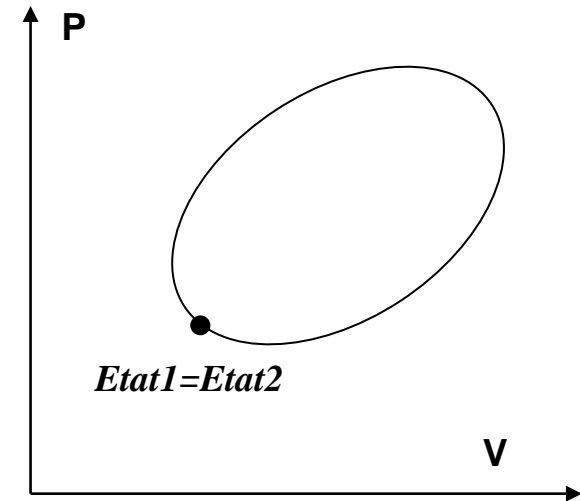
*C'est une transformation au cours de laquelle la pression demeure constante ( $P = Cste$ ).*

## Transformation Isotherme (Cas du gaz Parfait)



*C'est une transformation au cours de laquelle la température demeure constante ( $T = \text{Cste}$ ).*

## Transformation Cyclique



*Pour ce type de transformation l'état final est identique à l'état initial.*

## V-6 Transformations Adiabatique

C'est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de **chaleur** avec le milieu extérieur.