

Cours de Physique

Préparation aux grandes  
Écoles scientifiques

Premier cycle universitaire

mathématiques supérieures

# THERMODYNAMIQUE



VUIBERT

# Table des matières

---

## CHAPITRE 1 : LE GAZ PARFAIT (ÉTUDE CINÉTIQUE).

1.1.	— Le modèle du gaz parfait .....	13
1.2.	— La densité des molécules .....	14
1.3.	— Moyennes temporelles des vitesses des molécules .....	15
1.4.	— Moyennes statistiques des vitesses .....	17
1.5.	— Énergie interne .....	18
1.6.	— Répartition isotrope des vitesses .....	18
1.7.	— Pression d'un gaz parfait en équilibre statistique .....	19
1.8.	— Propriétés du gaz parfait en équilibre statistique .....	21

### MÉLANGE DE GAZ PARFAITS.

1.9.	— Mélange à deux constituants .....	23
1.10.	— Extension des résultats .....	25
	<i>Exercices</i> .....	25

## CHAPITRE 2 : LA TEMPÉRATURE.

2.1.	— Équilibre thermique .....	27
2.2.	— Le gaz parfait, limite des gaz réels .....	27
2.3.	— Unité de température .....	28
2.4.	— Bref historique de l'évolution de la notion de température .....	29
2.5.	— Échelle internationale pratique de températures (E.I.P.T.) .....	30
2.6.	— Propriétés du gaz parfait déduites de l'équation d'état .....	32
	<i>Exercice</i> .....	34

## CHAPITRE 3 : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE. TRANSFORMATION D'UN SYSTÈME.

3.1.	— Le système .....	37
3.2.	— L'énergie interne .....	38
3.3.	— Notion de chaleur .....	38
3.4.	— Premier principe de la thermodynamique .....	39
3.5.	— Équilibre d'un système .....	40
3.6.	— Travail extérieur au cours de la transformation d'un système .....	42
3.7.	— Transformation isochore .....	43
3.8.	— Transformation isobare. Enthalpie .....	44
3.9.	— Transformation spontanée d'un système isolé .....	46
	<i>Exercice</i> .....	48

## CHAPITRE 4 : CHALEURS MASSIQUES.

4.1.	— Définitions .....	51
4.2.	— Chaleurs massiques à volume constant ou à pression constante .....	51
4.3.	— Chaleurs massiques moyennes .....	53

## CHALEURS MASSIQUES DES GAZ PARFAITS.

4.4.	— Définitions. Formule de Mayer .....	53
	<i>Exercice</i> .....	54
4.5.	— Résultats des mesures de $C_v$ et $C_p$ .....	55
4.6.	— Interprétation des résultats .....	57
	<i>Exercice</i> .....	59
4.7.	— A propos de la calorie .....	60

## CHALEURS MASSIQUES DES SOLIDES ET DES LIQUIDES.

4.8.	— Mesures des chaleurs massiques .....	61
4.9.	— Résultats .....	63

## CHAPITRE 5 : THERMOCHIMIE.

5.1.	— Les chaleurs de réactions .....	67
5.2.	— Mesure d'une chaleur de réaction .....	68
	<i>Exercice</i> .....	70
5.3.	— Propriétés des chaleurs de réactions .....	71
	<i>Exercice</i> .....	73
5.4.	— Calcul d'une chaleur de réaction .....	73
	<i>Exercice</i> .....	74
5.5.	— État de référence .....	75
5.6.	— Enthalpie de formation .....	76
	<i>Exercice</i> .....	78

## CHAPITRE 6 : TRANSFORMATIONS QUASI STATIQUES, CAS DU GAZ PARFAIT.

6.1.	— Transformation quasi statique. Échange réversible .....	79
6.2.	— Conditions de réversibilité des échanges .....	80
6.3.	— Transformation isotherme réversible d'un gaz parfait .....	81

## TRANSFORMATION ADIABATIQUE RÉVERSIBLE D'UN GAZ PARFAIT.

6.4.	— Équation de la transformation. Formule de Laplace .....	82
6.5.	— Calcul du travail mis en jeu au cours de la transformation .....	83
	<i>Exercices</i> .....	84
6.6.	— Position relative des courbes isothermes et adiabatiques .....	88
	<i>Exercices</i> .....	88
6.7.	— Cycle de Carnot d'un gaz parfait .....	90

## CHAPITRE 7 : LES DEUX PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE.

7.1.	— Les deux principes de la thermodynamique .....	93
7.2.	— Cycle de Carnot .....	94
	<i>Exercices</i> .....	97
7.3.	— Exemple de transformation irréversible .....	100

### CHAPITRE 8 : TRANSFORMATIONS QUASI STATIQUES D'UN SYSTÈME MONOPHASÉ.

8.1.	— Expression différentielle des fonctions U et H .....	103
8.2.	— Quelques propriétés des dérivées partielles .....	103
8.3.	— Les échanges de chaleur d'un fluide homogène. Coefficients calorimétriques .....	104
8.4.	— Autres relations entre les coefficients calorimétriques et l'équation d'état du système monophasé .....	105
8.5.	— Calcul de variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie ...	108
	<i>Exercice</i> .....	111
8.6.	— Mélange de deux gaz parfaits .....	111
	<i>Exercice</i> .....	112

### CHAPITRE 9 : LES GAZ RÉELS.

#### ÉTUDE THERMOÉLASTIQUE.

9.1.	— Isothermes de gaz réels .....	115
	<i>Exercice</i> .....	117
9.2.	— Coefficients thermoélastiques d'un gaz .....	118
	<i>Exercice</i> .....	119
9.3.	— Interprétation graphique des coefficients $\alpha_1$ et $\beta_1$ .....	121
9.4.	— Isothermes de l'hydrogène. Thermomètre à gaz .....	122

#### ÉTUDE THERMODYNAMIQUE.

9.5.	— Détente de Joule-Gay-Lussac .....	123
9.6.	— La première loi de Joule .....	123
	<i>Exercice</i> .....	125
9.7.	— La détente de Joule - Thomson .....	126
9.8.	— La seconde loi de Joule .....	126
9.9.	— Température d'inversion .....	127
9.10.	— Nouvelle définition du gaz parfait .....	128

### CHAPITRE 10 : ÉQUILIBRES ENTRE PHASES D'UN CORPS PUR.

#### ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR.

10.1.	— Liquéfaction des gaz .....	129
10.2.	— Courbe de saturation .....	130
10.3.	— Courbe de vaporisation. Continuité de l'état gazeux et de l'état liquide. ....	131
10.4.	— Chaleur latente de vaporisation .....	133
10.5.	— Formule de Clapeyron .....	135
10.6.	— Entropie le long de la courbe de saturation .....	137
10.7.	— Entropie du mélange liquide-vapeur .....	139
	<i>Exercices</i> .....	140

#### ÉQUILIBRES DU SOLIDE.

10.8.	— Équilibre cristal-liquide. Fusion et solidification .....	142
10.9.	— Point triple .....	143
	<i>Exercice</i> .....	145
10.10.	— Les chaleurs latentes de fusion et de sublimation .....	146
	<i>Exercice</i> .....	147
10.11.	— Surface caractéristique du corps pur .....	148
10.12.	— Polymorphisme .....	149

**CHAPITRE 11 : ÉTUDE STATISTIQUE DU GAZ PARFAIT.**

11.1.	— Niveau d'énergie et cases quantiques .....	151
11.2.	— Le nombre de complexions d'une distribution .....	152
11.3.	— La statistique du gaz parfait .....	153
11.4.	— L'entropie du gaz parfait .....	155
11.5.	— Mélange idéal de gaz parfaits .....	157

**CHAPITRE 12 : TRANSFORMATIONS IRRÉVERSIBLES.**

12.1.	— Évolution irréversible d'un système isolé .....	159
12.2.	— Entropie, température et énergie interne .....	159
12.3.	— Évolution irréversible d'un système adiabatique .....	161

**CHAPITRE 13 : ÉNERGIE LIBRE. ENTHALPIE LIBRE.**

13.1.	— Introduction des fonctions d'état énergie libre $F$ et enthalpie libre $G$ .....	165
13.2.	— Expressions différentielles de $F$ et de $G$ .....	167
13.3.	— Application à un système chimique .....	169
13.4.	— Enthalpie libre des gaz parfaits .....	170
	<i>Exercices</i> .....	171

**CHAPITRE 14 : LE POTENTIEL CHIMIQUE.**

14.1.	— Propriétés des fonctions d'état thermodynamiques .....	175
14.2.	— Les fonctions d'état et le nombre de moles .....	176
14.3.	— Le potentiel chimique d'un gaz parfait .....	177
14.4.	— Potentiel chimique des constituants d'un mélange .....	178
14.5.	— Potentiel chimique des constituants d'un mélange de gaz parfaits ..	179
14.6.	— Application à l'équilibre de deux phases .....	180
14.7.	— Potentiel chimique d'un constituant d'une phase liquide ou d'une phase solide .....	181

**CHAPITRE 15 : LOI D'ACTION DE MASSE. RÈGLE DES PHASES.**

15.1.	— Généralités sur les équilibres chimiques .....	183
15.2.	— Étude expérimentale des équilibres .....	186

**LOI D'ACTION DE MASSE.**

15.3.	— Forme la plus générale de la loi d'action de masse .....	188
-------	--	-----

**ÉQUILIBRES HOMOGÈNES. LOI D'ACTION DE MASSE ET CONSTANTES D'ÉQUILIBRE.**

15.4.	— Équilibres homogènes gazeux .....	189
15.5.	— Équilibre homogène en phase liquide .....	192
	<i>Exercices</i> .....	193

**ÉQUILIBRES HÉTÉROGÈNES.**

15.6.	— Extension de la loi d'action de masse aux équilibres hétérogènes .....	197
	<i>Exercices</i> .....	198

**VARIANCE D'UN SYSTÈME. RÈGLE DES PHASES.**

15.7.	— Variance d'un système .....	201
15.8.	— Règle des phases (ou règle de Gibbs) .....	202
15.9.	— Exemples d'application de la règle des phases .....	204

## LOIS DU DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE.

15.10.	— Variation des constantes d'équilibre avec la température. Équation de van't Hoff .....	206
15.11.	— Intégration de l'équation de van't Hoff relative à une phase gazeuse .....	207
15.12.	— Déplacement de l'équilibre .....	208
15.13.	— Loi de modération .....	209
15.14.	— Étude quantitative du déplacement de l'équilibre .....	210

## CHAPITRE 16 : DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE.

16.1.	— Solution .....	215
16.2.	— Variance d'un mélange binaire .....	215

## ÉQUILIBRE DU MÉLANGE BINAIRE LIQUIDE-VAPEUR.

16.3.	— Introduction .....	216
16.4.	— Mélanges idéaux .....	216
	<i>Exercice</i> .....	218
16.5.	— Cas des mélanges réels. Azéotropie .....	219
16.6.	— Différents types de diagrammes isobares .....	220

## DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE.

16.7.	— Refroidissement d'un mélange liquide binaire .....	223
16.8.	— Miscibilité totale à l'état solide. Solutions solides .....	224
16.9.	— Miscibilité nulle à l'état solide, miscibilité totale à l'état liquide. Mélange eutectique .....	225
	INDEX .....	229