Annequin et Boutigny

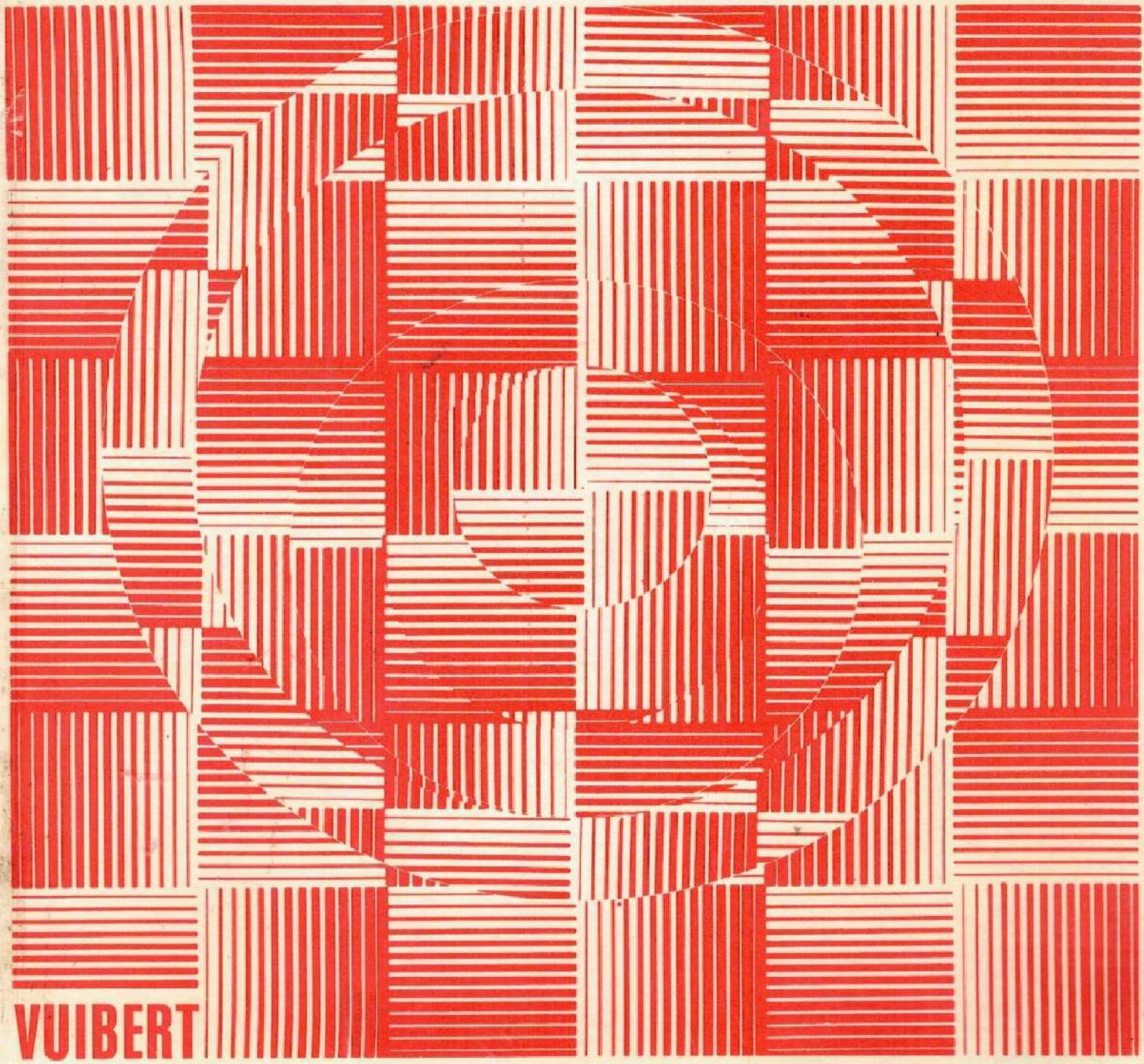
Cours de Physique

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

Exercices 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

Exercice 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

Exercice 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
Exercice 54
4.5. — Résultats des mesures de C_v et C_p. 55
4.6. — Interprétation des résultats 57
Exercice 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
Exercice 70
5.3. — Propriétés des chaleurs de réactions 71
Exercice 73
5.4. — Calcul d'une chaleur de réaction 73
Exercice 74
5.5. — État de référence 75
5.6. — Enthalpie de formation 76
Exercice 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
Exercices 84
6.6. — Position relative des courbes isothermes et adiabatiques 88
Exercices 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
Exercices 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
Exercice 111
8.6. — Mélange de deux gaz parfaits 111
Exercice 112

CHAPITRE 9 : **LES GAZ RÉELS.**

ÉTUDE THERMOÉLASTIQUE.

9.1. — Isothermes de gaz réels 115
Exercice 117
9.2. — Coefficients thermoélastiques d'un gaz 118
Exercice 119
9.3. — Interprétation graphique des coefficients α_1 et β_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
Exercice 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
Exercices 140

ÉQUILIBRES DU SOLIDE.

10.8. — Équilibre cristal-liquide. Fusion et solidification 142
10.9. — Point triple 143
Exercice 145
10.10. — Les chaleurs latentes de fusion et de sublimation 146
Exercice 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
Exercices 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
Exercices 193

ÉQUILIBRES HÉTÉROGÈNES.

15.6. — Extension de la loi d'action de masse aux équilibres hétérogènes.... 197
Exercices 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
Exercice *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