

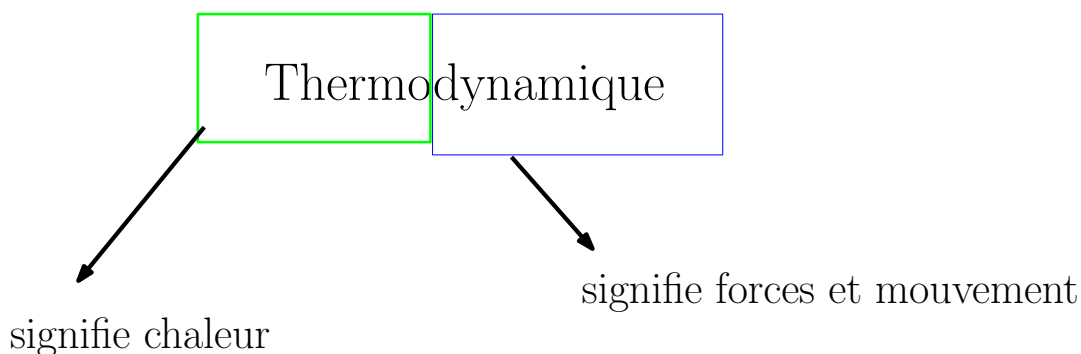
Notes de cours du chapitre I

Généralités sur la thermodynamique

Table des matières

I. Généralités sur la thermodynamique	1
1. Introduction	3
2. Le système thermodynamique :	4
2.1. Variables d'état	6
2.2. Variables d'état extensives et intensives :	7
2.3. Les équations d'état :	8
2.4. Les fonctions d'état :	8
2.5. États d'équilibre thermodynamique :	11
3. Transformation thermodynamique :	12

1 Introduction



La thermodynamique étudie en général les interactions chaleur et mouvement. Le mouvement des corps macroscopiques, peut produire de la chaleur et inversement la chaleur peut mettre des corps macroscopiques en mouvement.

La thermodynamique est une science qui a pour objet principal l'étude des systèmes macroscopiques en fonction de certaines grandeurs physiques comme la température, la pression, le volume, le travail,...

La thermodynamique étudie aussi les transformations des systèmes dans le cadre d'une approche énergétique en utilisant les **fonctions d'état**.

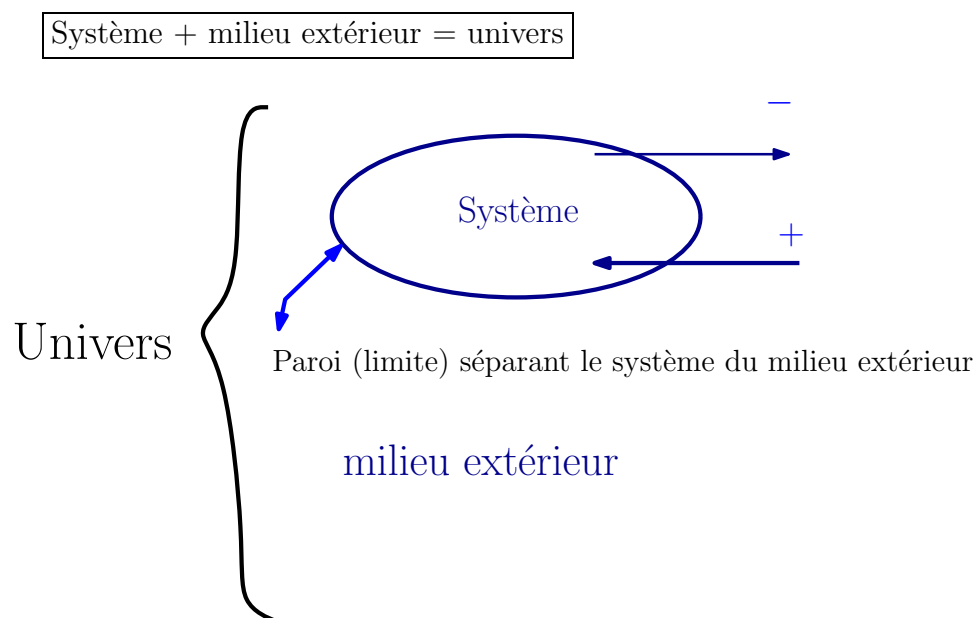
Dans ce chapitre, les principales notions utilisées en thermodynamique (système, variable d'états, état d'équilibre thermodynamique, transformation,...) sont définies.

2 Le système thermodynamique :

Définition :

Le système est la partie de l'univers (C'est un objet macroscopique, c'est-à-dire constitués d'un grand nombre de particules) qui est soumis à l'étude thermodynamique. Le reste de l'univers est le milieu extérieur.

Le système interagit avec l'extérieur, à travers sa paroi par l'intermédiaire de courants de matière ou d'énergie (chaleur ou travail). Par convention : Ce qui est perdu par le système est négatif et ce qui est gagné par le système est positif.



Un système thermodynamique est généralement constitué d'une ou plusieurs phases. Il faut toujours définir avec précision le système considéré.

Exemple

On dispose d'un litre d'eau dans un récipient en aluminium, sur une plaque chauffante. En laissant la plaque chauffante à l'extérieur, nous pouvons considérer l'ensemble de trois façons

Le système	l'eau (1 phase)	le récipient (1 phase)	l'eau et le récipient (2 phases)
L'extérieur	le récipient et la plaque chauffante	l'eau et la plaque chauffante	la plaque chauffante

On distingue trois types de système :

Systeme ouvert :

Le système peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. (paroi perméable)

Systeme fermé :

Le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur mais pas de matière. (paroi imperméable)

Systeme isolé :

Le système ne peut échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

Remarque

Lorsque le système échange seulement du travail mécanique → Le système est isolé thermiquement → c'est un système adiabatique.

Exemples :

- L'univers est un système isolé. Une bouteille isotherme (thermos), un calorimètre sont des systèmes isolés.
- Les êtres vivants sont des systèmes ouverts.
- Pile électrique, le téléphone, le réfrigérateur sont des systèmes fermés.

Systeme homogène et hétérogène :

Systeme homogène :

Un système homogène est constitué d'une seule phase.

Exemples :

EAU

EAU
+
NaCl

EAU
+
Ethanol

Système hétérogène :

Un système hétérogène est constitué de plusieurs phases.

Exemples :

Huile
EAU

Huile
EAU
Mercure

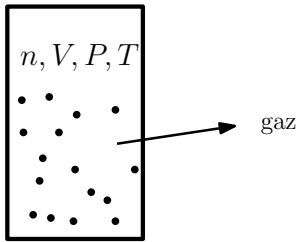
Air
EAU

2.1 Variables d'état

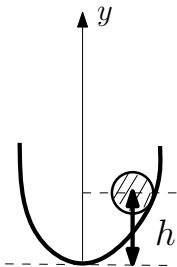
Définition :

Il s'agit de grandeurs mesurables permettant de décrire l'état d'équilibre d'un système thermodynamique.

Exemples :



1. L'état d'équilibre à l'échelle macroscopique d'un gaz dans une enceinte peut être décrit par quelques paramètres : le nombre de mole (n), le volume (V), la pression (P) et la température (T) → ce sont des variables d'état.



2. la hauteur h de la boule par rapport au sol est une variable d'état.

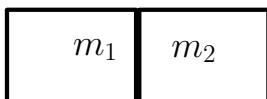
2.2 Variables d'état extensives et intensives :

Les variables extensives :

Les variables d'état extensives sont proportionnelles à la quantité de matière. Elles sont additives et multiplicatives.

Exemples :

La masse m , le volume V , le nombre de mole n , l'énergie ...
En effet, on a par exemple pour la masse,



$$m_{tot} = m_1 + m_2$$

Les variables intensives :

Les variables intensives sont indépendantes de la quantité de matière mise en jeu.

Exemples :

La température T , la pression P , la masse volumique ρ ...

En effet, on a par exemple pour la température,

T_1	T_2
-------	-------

 $T_{tot} \neq T_1 + T_2$

2.3 Les équations d'état :

Une équation d'état est une relation existant entre les variables d'état. (formule physique)

Exemple :

L'équation d'un gaz parfait,

$$PV = nRT \quad \text{est une équation d'état}$$

avec :

- P =Pression en Pascal (Pa).
- V =Volume en m^3
- n = nombre de mole (mole)
- R = constante des gaz parfaits $=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- T = Température en Kelvin ($^{\circ}\text{K}$)

2.4 Les fonctions d'état :

Une grandeur d'état que l'on peut déduire à l'aide d'une équation d'état la liant aux autres variables d'états est une fonction d'état.

Exemple :

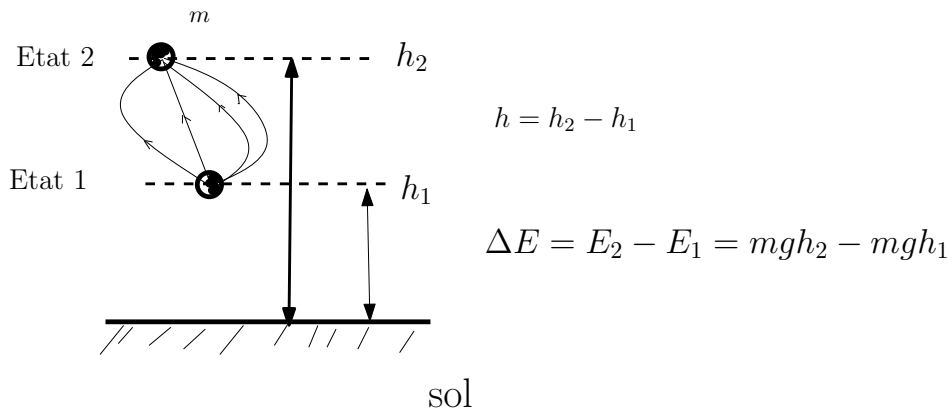
$$PV = nRT.$$

- On peut choisir V , n et T comme variable d'état et ainsi avoir P comme fonction d'état.
 $\rightarrow P = f(V, n, T)$
- On peut également choisir P , V et n comme variable d'état et ainsi avoir T comme fonction d'état. $\rightarrow T = f(P, V, n)$

Si $\Delta F = F_{final} - F_{initial} =$ est indépendant de la façon dont on passe de l'état initial à l'état final alors F est une fonction d'état.

Exemple

Energie potentielle de pesanteur $E = mgh$ est une fonction d'état.



$F(x, y)$ est une fonction d'état si dF est une différentielle totale et exacte.
La différentielle $dF(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$ est totale exacte ssi

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Si la différentielle de la grandeur F n'est pas totale exacte, \rightarrow La différentielle de F s'écrit δF et non dF .

Exemples

La forme diff $dF = 2x dx - \frac{dy}{y}$ est totale exacte puisque :

$$\frac{\partial(-1/y)}{\partial x} = \frac{\partial(2x)}{\partial y} = 0$$

Alors que la forme diff $dG = 2dx + \frac{x}{y}dy$ n'est pas totale exacte (elle est inexacte) puisque

$$\frac{\partial(x/y)}{\partial x} \neq \frac{\partial(2)}{\partial y}$$

Et on écrit $\delta G = 2dx + \frac{x}{y}dy$

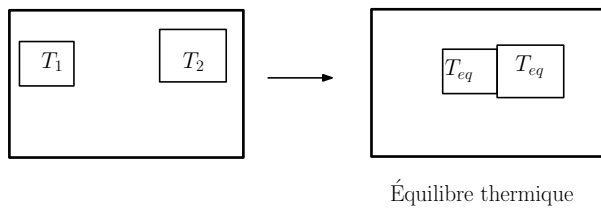
2.5 États d'équilibre thermodynamique :

- Un système est en équilibre quand ses variables d'état sont constantes.
- Un système isolé finit par atteindre un état dans lequel les variables d'état sont constantes. Cet état est unique c'est l'état d'équilibre.

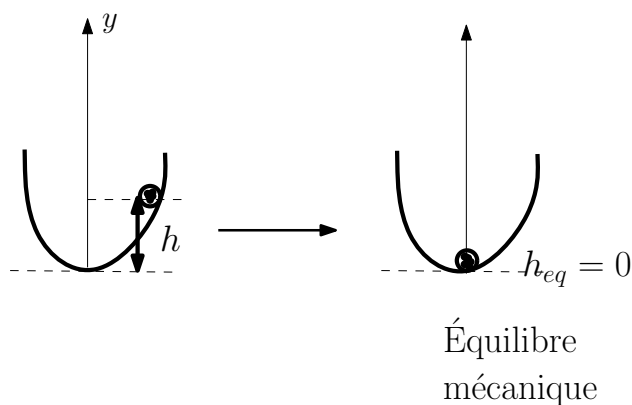
A l'échelle macroscopique, on distingue les équilibres suivants :

1. Equilibre mécanique, lorsque toutes les forces qui s'appliquent sur tous les points matériels du système sont nulles.
2. Equilibre thermique, lorsque les échanges de chaleur entre les diverses parties du système et entre le système et l'extérieur ont cessé.
3. Equilibre chimique, lorsque les concentrations des produits en chaque point restent constantes.

Exemples :

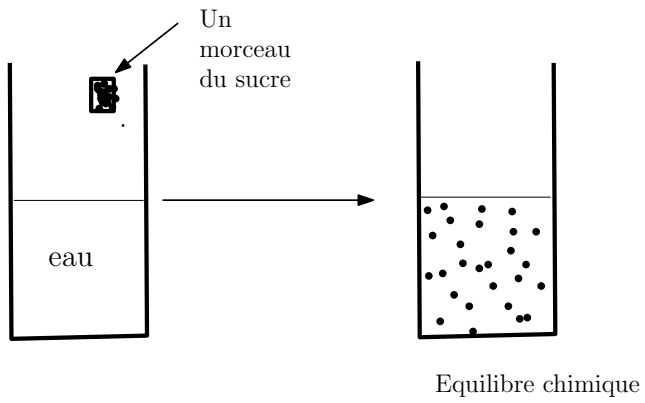


1.



2.

3.



3 Transformation thermodynamique :

Définition

On dit qu'un système subit une transformation lorsque il passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. → Il y a changement des variables d'état lors d'une transformation.



Notes de cours du chapitre I

Généralités sur la thermodynamique (suite)

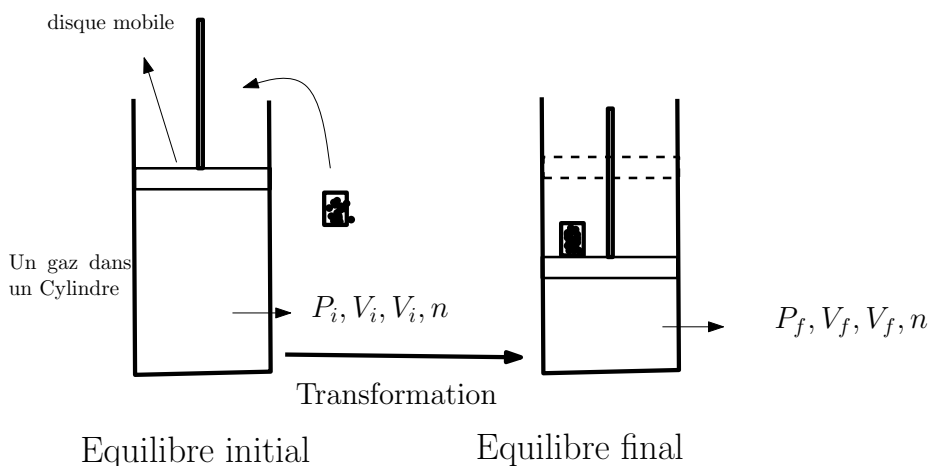
3 Transformation thermodynamique :

Définition

On dit qu'un système subit une transformation lorsque il passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. → Il y a changement des variables d'état lors d'une transformation.



Exemple



3.1 Nature de la transformation

Selon la manière dont une transformation s'effectue, on distingue :

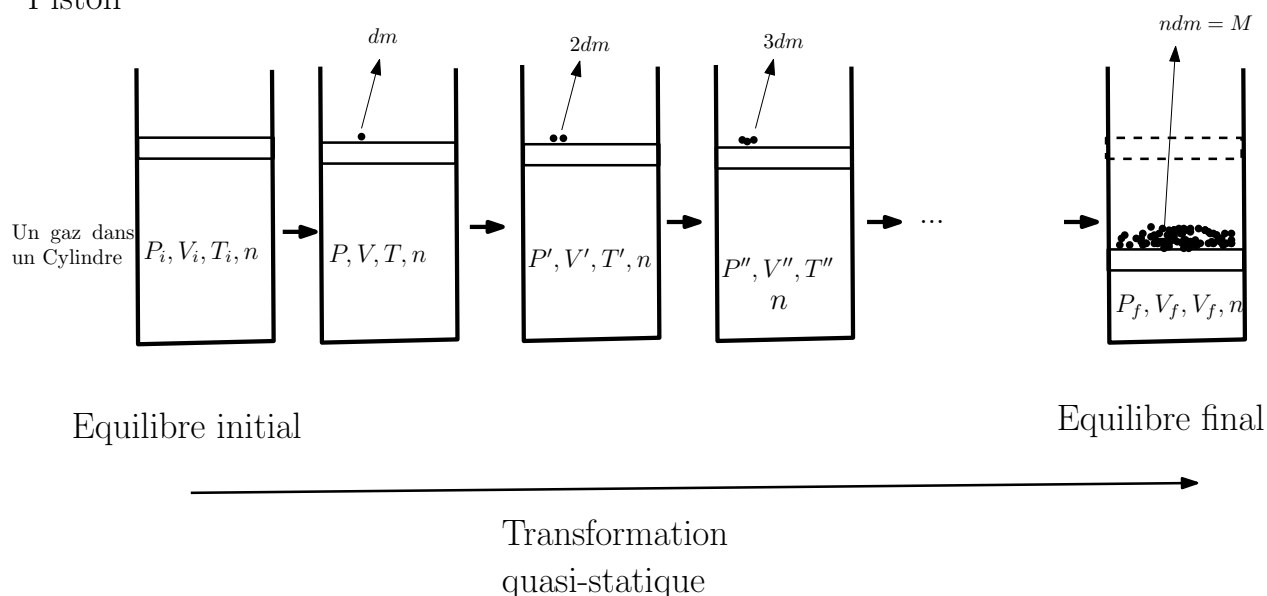
Transformations quasi-statique

Une transformation infiniment lente qui passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres. A tout instant tous les paramètres P , V , T sont parfaitement définis dans un système gazeux.

Exemples

1- Dépôts successifs de petites masses (ex : grain de sable de masse dm) sur un piston mobile avec frottement sur les parois d'un récipient contenant un gaz.

Piston



2- Un morceau de sucre est immergé dans un verre d'eau. Le sucre se dissout assez lentement pour qu'à chaque instant la concentration en sucre soit uniforme dans l'eau du verre. La transformation est alors quasi statique.

Transformations réversible

Une transformation réversible est une transformation quasi-statique pour laquelle on peut inverser le sens d'évolution du système lors d'un changement infinitésimal d'une variable. Le système dans ce cas, repasse par les mêmes états d'équilibre déjà visités.

⇒ Une transformation réversible est une transformation quasi-statique renversible : la transformation inverse (état final → état initial) est une transformation possible du système.

Exemples

- 1- Dépôts successifs de petites masses (ex : grain de sable de masse dm) sur un piston mobile **sans frottement** sur les parois d'un récipient contenant un gaz.
- 2- L'eau et la glace en équilibre à 0 C est une transformation réversible.

Transformation irréversible

Les transformations réelles en thermodynamique sont irréversibles. Le passage de l'état initial à l'état final se fait en une seule étape et sans retour à l'état initial. Une transformation irréversible est une transformation rapide qui s'effectue sans états d'équilibre intermédiaires.

Exemple

Dépôts d'une masse M sur un piston mobile **avec ou sans frottement** sur les parois d'un récipient contenant un gaz

3.2 Type de transformation

Suivant le comportement de certaines variables d'état d'un système, on peut distinguer les transformations suivantes :

TRANSFORMATION	SIGNIFICATION
Isotherme	la température T du système est constante
Isobare	la pression P du système est constante
Isochore	le volume V du système est constant
Adiabatique	le système évolue sans échange de chaleur avec l'extérieur.
Changement d'état	P et T constantes
Monotherme	$T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}} = T_{\text{exterieur}} = Cste$
Monobare	$P_{\text{initiale}} = P_{\text{finale}} = P_{\text{exterieur}} = Cste$
Cyclique	l'état final est identique à l'état initial.

4 Equation des gaz parfait

Dans le modèle du gaz parfait, on admet les hypothèses suivantes :

- les molécules de gaz sont assimilables à des points matériels,
- il n'existe aucune interaction entre les molécules de gaz.

Dans ces conditions, les variables d'état P, V, T et n d'un gaz parfait obéissent à l'équation d'état des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

où

- R est la constante des gaz parfaits telle que $R = 8.31 J.mol^{-1}.K^{-1}$.
- P est la pression du gaz en pascals.
- $V=$ Volume en m^3
- n est la quantité de matière du gaz en moles
- $T=$ est la température en Kelvin ($^{\circ}K$)

Remarques

-La pression est une force par unité de surface. L'unité est le pascal (Pa). $1 Pa = 1N.m^{-2}$.
 $1 bar = 10^5 Pa$.

$1atm = 1.013 \times 10^5 Pa$. (atm : atmosphère)

$760mmHg=1atm$. (mmHg : millimètre de mercure)

- L'unité de la température est $^{\circ}C$ (degré Celsius). Le degré kelvin ($^{\circ}K$)= le degrés Celsius+273.15

Si l'on place 1 mole d'un gaz à une pression de 1 atmosphère et une température de $0^{\circ}C$, on obtient un volume molaire qui est égal à : $V_{molaire} = 22.4L.mol^{-1}$

$T=273.15^{\circ}K$ et $P=1atm$ sont appelées les conditions Normales de Température et de Pression (**CNTP**)

Si l'on place 1 mole d'un gaz à une pression de 1 bar et une température de $25^{\circ}C$, on obtient un volume molaire qui est égal à : $V_{molaire} = 24.8L.mol^{-1}$

$V_{molaire} = 24.8L.mol^{-1}$ dans des conditions .

$T=298.15^{\circ}K$ et $P=1bar$ sont appelées les conditions Standards de Température et de Pression (**CSTP**)

Parfois, nous utiliserons des valeurs arrondies pour la température normale et standard dans les exercices. $\rightarrow T= 273^{\circ}K, T=298^{\circ}K$.

4.1 Mélange de gaz parfaits :

La composition chimique d'un mélange gazeux est définie par la connaissance des proportions relatives de tous ses constituants. Pour les mélanges gazeux on utilise souvent la fraction molaire afin de déterminer les différentes proportions relatives.

Fraction molaire

La fraction molaire (x_i) est donnée par :

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

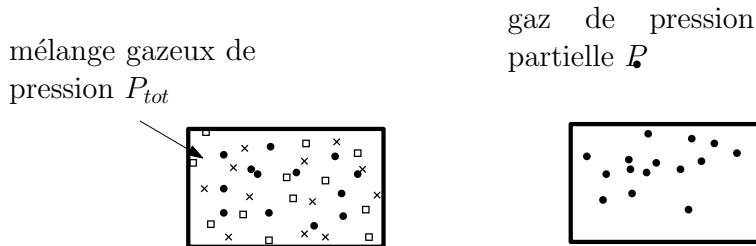
avec

- n_i : nombre de mole du constituant i .
- $n_{tot} = \sum_i n_i$ = le nombre total de moles du mélange gazeux.

→ La somme des fractions molaires des constituants du mélange est égale à l'unité $\sum_i x_i = 1$.

Pression partielle

Nous appelons pression partielle P_i d'un gaz est la pression de ce gaz s'il occupait seul le volume total occupé par le mélange.



Énoncé de la loi de Dalton (~ 1801)

A température constante, la pression totale P_{tot} d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles de tous les constituants de ce mélange soit :

$$P_{tot} = \sum_i P_i$$

Autrement dit, à température constante, le produit de la fraction molaire x_i par la pression totale donne la pression partielle P_i , soit

$$P_i = x_i P_{tot}$$

En effet : si l'on considère un mélange gazeux de volume V à la température T , on peut écrire

$$P_{tot}V = n_{tot}RT$$

$$P_iV = n_iRT$$

⇒

$$\frac{P_iV}{P_{tot}V} = \frac{n_iRT}{n_{tot}RT}$$

soit

$$\frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{n_i}{n_{tot}} = x_i \quad \text{ou} \quad \frac{P_i}{n_i} = \frac{P_{tot}}{n_{tot}}$$

Exemple :

L'air est un mélange gazeux comprenant 79% d'azote, 21% d'oxygène, 0.03% de CO₂. La pression de l'air à la surface de la mer est = 1 bar.

⇒

$$P_{N_2} = 0.79bar, P_{O_2} = 0.21bar$$