

Chapitre 7

Thermodynamique

Introduction

Pour toute transformation de la matière, il existe deux façons : une transformation physique telle que la fusion, et l'ébullition et une transformation chimique telle que les réactions chimiques. Chacune de ces deux transformations se fait à deux niveaux :

- Microscopique, et non observable à l'œil nu ; celle des atomes et des molécules.
- Macroscopique et observable à l'œil nu : comme la variation de pression, de volume.

La thermodynamique est la branche de la physique qui s'intéresse aux échanges d'énergie entre systèmes **macroscopiques**. Elle traite des principes gouvernant le transfert de la chaleur, d'un lieu à un autre, et la transformation de l'énergie d'une forme à une autre, elle prévoit donc l'évolution d'un système en s'appuyant sur deux notions : **l'énergie** et **l'entropie**. De ce fait une claire définition d'un système thermodynamique est nécessaire ; des variables comme le volume, la température, la pression, l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie permettent de définir son état. Les changements de ces variables modifient les systèmes thermodynamiques.

L'étude thermodynamique porte essentiellement sur les caractéristiques de l'état initial (E_1) et l'état final (E_2) du système qui évolue. Cette étude ne tient pas compte du paramètre de temps (t) ni du chemin suivi au cours d'une transformation donnée.

1. Définition du système

Un système est la quantité macroscopique de matière. C'est la partie de l'espace que l'on étudie; ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur. En thermodynamique pour décrire un système, il est indispensable de délimiter ses frontières (réelle ou fictive) par rapport au milieu extérieur, déterminer les variables de son état. Donc on peut définir le système comme étant la partie de matière (de masse donnée) délimitée par rapport au milieu extérieur. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'univers. (figure.7.1).

Exemple : quand on effectue une réaction chimique dans un tube à essais, le tube à essai et son contenu constituent le système, le reste de l'univers est le milieu extérieur.

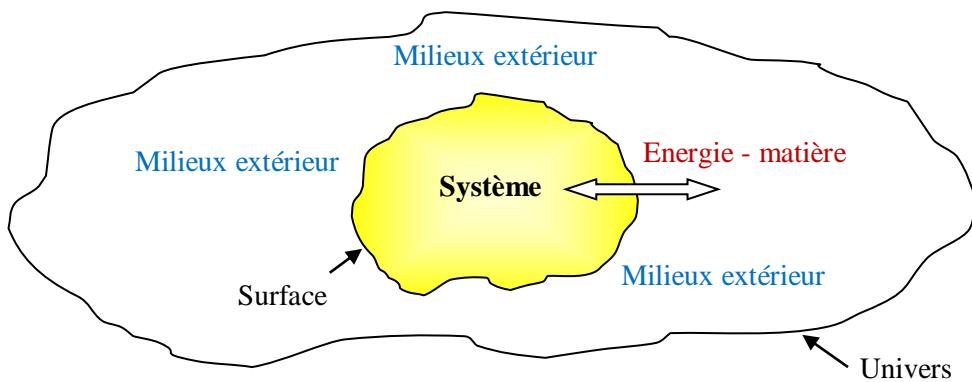
NB: Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.

Il existe différents types de systèmes thermodynamiques qui sont :

1.1. Système ouvert

Un système est dit **ouvert** s'il permet des échanges **d'énergie et de matière** avec le milieu extérieur.

Exemple : Casserole d'eau bouillante, Feu de bois

**Figure.7.1.**Délimitation d'un système

1.2.Système fermé

Un système est dit **fermé** s'il permet un échange d'**énergie**, mais pas de **matière** avec le milieu extérieur.

Exemple : Un tube à essai hermétiquement clos, un radiateur, un réfrigérateur.

1.3. Système isolé

Un système est dit **isolé** s'il ne peut échanger ni de **matière**, ni d'**énergie** avec le milieu extérieur.

Exemple : Un calorimètre qui est une bouteille thermos soigneusement fermée par un bouchon qui empêche les échanges de chaleur et de matière avec le milieu extérieur.

NB : Un système isolé est souvent utilisé pour mesurer les chaleurs de réaction.

1.4. Etat d'un système

L'état d'un système est déterminé par des variables qui le caractérisent à chaque instant telles que : la pression « P », la température « T » et le volume « V » sont des variables d'état.

1.4.a.Variables extensives

Les variables extensives sont des variables proportionnelles à la quantité de matière telle que la masse « m », le volume « V » l'énergie interne « U ».

1.4.b.Variables intensives

Les variables intensives sont des variables indépendantes de la masse telle que la température « T » la pression « P » la concentration.

Exemple : Pour un fluide homogène, une transformation modifiera au moins une des trois variables : P, V ou T

1.5.Fonction d'état

La fonction d'état est une fonction qui ne dépend que de l'état macroscopique du système et donc sa variation ne dépend donc pas du chemin suivi, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. (figure.7.2).

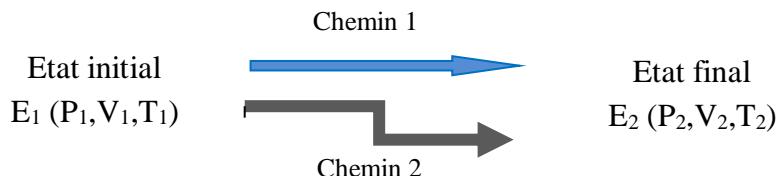


Figure.7.2. Etats et chemins suivis d'une transformation

1.6.Etat d'équilibre d'un système

On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes lors d'une transformation et au cours du temps. Il est en équilibre thermique si la température est constante ($T=cst$), en équilibre mécanique si la pression est constante ($P=cst$) et il est en équilibre chimique si sa composition demeure la même.

1.7.Transferts échangés par le système

Lors d'une transformation, le système échange de la chaleur « Q » et du travail « W » avec son environnement (milieu extérieur). Q et W sont positifs (+) s'ils sont fournis au système. Ils sont négatifs (-) s'ils sont extraits du système (cédés au milieu extérieur).

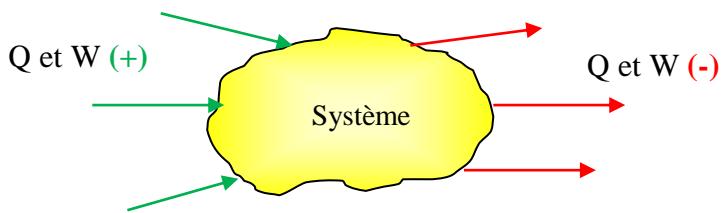


Figure.7.3. Echange (système –environnement)

2. Transformation

Une transformation est une opération qui modifie l'état d'un système, le faisant évoluer d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

2.1.Différents types de transformations

2.1.a. Transformations isobare à pression constante

Une transformation isobare est une transformation à pression constante :

$$P_{\text{initiale}} = P_{\text{finale}}$$

2.1.b. Transformations isotherme

Une transformation isotherme est une transformation à température constante :

$$T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}}$$

2.1.c. Transformations isochore

Une transformation isochore est une transformation à volume constant :

$$V_{\text{initial}} = V_{\text{final}}$$

2.1.d. Transformations adiabatique

Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle l'échange de chaleur avec le milieu extérieur est inexistant (quantité de la chaleur est nulle) : $Q = 0$

2.2. Transformation physique

La transformation physique est une transformation avec un changement d'état qui s'effectue à pression et à température constantes.

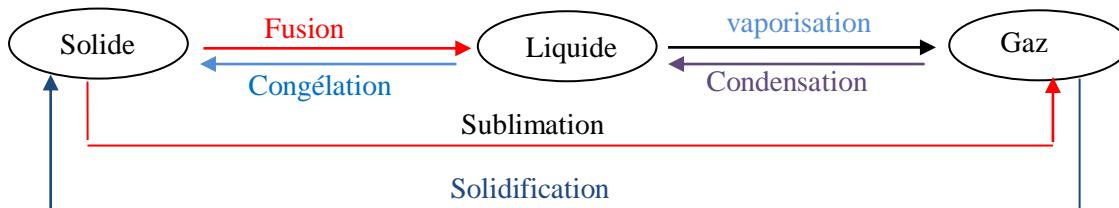


Figure 7.4. Différentes transformations physiques

2.2.1. Transformations irréversibles

Lors d'une transformation non quasi-statique, par exemple lors de la compression brutale d'un gaz dans une enceinte, des turbulences apparaissent et sont sources de non uniformités : on en déduit qu'une transformation non quasi-statique est forcément irréversible. Les principales causes d'irréversibilité sont :

- Les frottements ; phénomènes dissipatifs (mécaniques, effet Joule)
- La non uniformité des grandeurs intensives (température, pression, concentration de particules), qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion.
- Réactions chimiques.

2.2.2. Transformations réversible

En terme d'équilibre thermodynamique, pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'on puisse réaliser exactement la transformation inverse dans les mêmes conditions. La transformation d'un système est réellement liée aux contraintes imposées par l'extérieur. Une transformation réversible est donc une transformation pour laquelle à chaque instant le système est en équilibre thermodynamique interne et externe.

Une transformation quasi-statique n'est pas forcément réversible : transformation avec frottements qui sont infiniment lentes, pour lesquelles le système se situe toujours au voisinage de l'équilibre interne, et pour autant non réversible. Le voisinage de l'équilibre interne est donc une condition nécessaire mais non suffisante de la réversibilité.

NB Les transformations réelles sont toujours irréversibles.

- Transformation non quasi-statique \Rightarrow Transformation irréversible.
- Transformation réversible \Rightarrow transformation quasi-statique.

3. Gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz constitué d'entités ne présentant aucune interaction intermoléculaire, et dont le volume propre du gaz contenu est négligeable devant le volume du contenant. Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression et il obéit une équation d'état appelée « Equation d'état d'un gaz parfait »

3.1. Équation d'état

$$PV = nRT \quad (1)$$

P : la pression à l'intérieur du système en pascal (Pa)

T : la température du système en Kelvin (K)

V : le volume et la quantité de matière Volume du système en mètre cube (m^3)

n : Nombre de mole de gaz du système en moles

R = la constante des gaz parfaits. $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Dans les conditions normales de température et pression (CNTP) $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 0^\circ\text{C}$
on peut calculer $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ l.mol}^{-1}$

1 bar = 1 atm = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$

$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$.

3.2. Masse volumique

$$\rho = \frac{M \cdot P}{R \cdot T} \quad (2)$$

ρ : Masse volumique (Kg.m^{-3})

M: masse molaire (Kg. Mol^{-1})

P: pression du gaz (Pa)

R: constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T: température absolue (K)

On donne la masse molaire moyenne de l'air $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$

3.3.Densité

$$d = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{air}} = \frac{M_{gaz}}{M_{air}} \quad (3)$$

4. Différentes lois des gaz parfaits

4.1. Loi de Boyle Mariotte

A température constante, la pression d'une masse d'un gaz parfait est inversement proportionnelle à son volume.

$$PV = cst \Rightarrow P_i \cdot V_i = P_f \cdot V_f \quad (4)$$

4.2. Loi de Gay –Lussac

A pression constante, le volume d'une masse d'un gaz parfait est proportionnel à sa température.

$$\frac{V}{T} = cst \Rightarrow \frac{V_i}{T_f} = \frac{V_f}{T_f} \quad (5)$$

4.3. Loi de Charles

A volume constant, la pression d'une masse d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température.

$$\frac{P}{T} = cst \Rightarrow \frac{P_f}{T_f} = \frac{P_i}{T_i} \quad (6)$$

5.Mélanges des gaz parfaits

Un mélange de gaz parfaits est considéré idéal quand toutes les particules de ce mélange ne subissent aucune interaction. La pression totale d'un mélange idéal ne dépend que de la quantité totale de matière et pas de la nature des gaz présents.

5.1.Quantité de matière

La quantité de matière totale dans le mélange se calcule comme suit :

$$n_t = \sum n_i \quad (7)$$

5.2.Fraction molaire du constituant d'un mélange

La fraction molaire de chaque constituant est donc :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (8)$$

5.3. Masse molaire moyenne d'un mélange

La masse molaire moyenne d'un mélange est définie par :

$$m_{mélange} = \frac{masse_{totale}}{n_{totale}} = \frac{m_t}{n_t} = \sum x_i m_i \quad (9)$$

5.4. Masse volumique d'un mélange

$$\rho = \frac{P \cdot M_{mélange}}{R \cdot T} \quad (10)$$

5.5. Densité d'un mélange

$$d_{mélange} = \frac{M_{mélange}}{M_{air}} \quad (11)$$

5.5. Pressions partielles

-Loi de Dalton

A la même température on considère « Pi » la pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz, la pression que ce gaz exerce sur les parois du récipient s'il était seul à occuper.

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_{i=1}^n P_i \quad (12)$$

Pour un gaz, on a

$$P_i V = n_i RT \dots \dots \dots (a)$$

Et pour le mélange

$$P_t V = n_t RT \dots \dots \dots (b)$$

De la relation (a) et (b), on a :

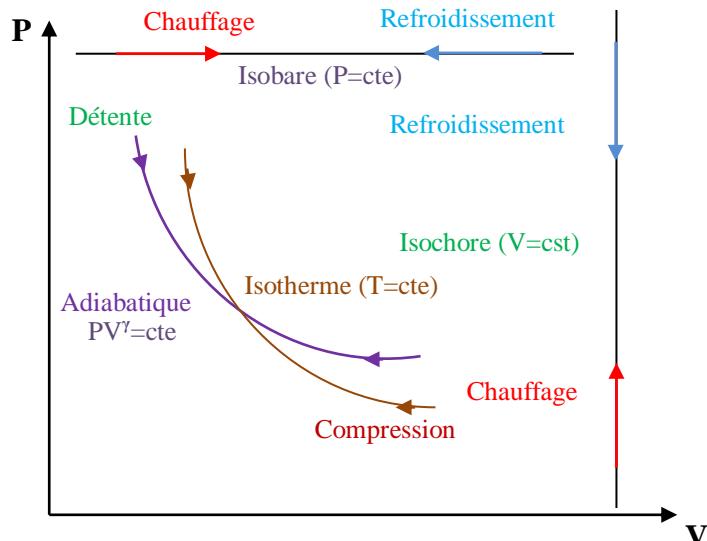
$$\frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t}$$

On obtient donc :

$$P_i = x_i P_t \quad (13)$$

6. Diagramme de Clapeyron

Ce diagramme représente l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression en ordonnée et le volume en abscisse.

**Figure 7.5.** Diagramme de Clapeyron

7.Température

Comme la chaleur est une grandeur physique mesurable, la température est la quantité physique qui caractérise la quantité de chaleur contenue dans un corps. La température possède différentes unités de mesure ou échelles de température. Notée « t » elle se mesure en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$). À la pression atmosphérique, $0\ ^{\circ}\text{C}$ et $100\ ^{\circ}\text{C}$ sont respectivement les points de congélation et d'ébullition de l'eau. L'échelle absolue de température « Kelvin » a été établie suite à la proportionnalité de la pression avec la température lors du refroidissement d'un gaz à masse et volume constants. Pour un gaz idéal, la pression sera nulle ($p=0$) à une température de ($t = -273,15\ ^{\circ}\text{C}$). Cette limite absolue et le point zéro de l'échelle Kelvin (K) qui est l'unité de mesure de température absolue (T). Une relation existe entre l'échelle Kelvin et l'échelle degrés Celsius :

$$T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad (14)$$

8.Énergie interne

La thermodynamique s'intéresse aux échanges d'énergie entre systèmes macroscopiques. On dit d'un corps qu'il possède de l'énergie, si l'on peut en tirer un travail. L'énergie interne est l'une des variables qui caractérisent l'état d'un système thermodynamique. Elle est l'énergie totale qu'il contient. Elle se compose de :

8.1.L'énergie cinétique

L'énergie cinétique d'une molécule dépend de son déplacement, plus sa vitesse est grande, plus elle possède d'énergie cinétique.

8.2. L'énergie potentielle

L'énergie potentielle est l'énergie emmagasinée contenue dans la dispersion des molécules, représentant ainsi l'interaction de ces particules entre elles.

L'énergie interne est désignée par « U » et se mesure en joules (J) dans le Système international (SI)

L'énergie constitue l'énergie potentielle des molécules.

L'énergie interne est l'énergie totale que peut fournir un corps à son environnement extérieur en conservant sa masse.

ΔU est la variation d'énergie interne elle est égale à Q si le corps n'a cédé ou absorbé de l'énergie que sous forme de chaleur.

La chaleur Q peut perdre un corps au maximum est son énergie interne : U

9. Enthalpie

L'enthalpie « H » est une variable utile et importante d'un système thermodynamique. Elle défini comme étant la somme de l'énergie interne et du produit de la pression par le volume du système. L'enthalpie se mesure en joules (J) dans le Système international.

$$H = U + P \times V \quad (15)$$

L'enthalpie contenue dans 1 kg de matière est appelée « enthalpie spécifique ou massique » désignée par « h ». Sa valeur dépend de la substance, de la pression qu'elle subit, de sa température et de sa phase. Elle est mesurée en « kJ/kg ». La valeur de l'enthalpie « H » peut donc être définie, en multipliant l'enthalpie massique « h » par la masse « m »:

$$H = m \times h \quad (16)$$

10. Travail

Une pompe à vélo permet de définir simplement la notion de travail en thermodynamique. Si l'on déplace le piston, le travail « W » est le produit de la force « F » par le déplacement « d » :

$$W = F \times d = p \times S \times d \quad (17)$$

Comme le changement de volume « ΔV » équivaut à « $S \times d$ » le travail mesuré en Joule en thermodynamique se calcule comme suit :

$$\Delta V = S \times d \Rightarrow W = p \times \Delta V \quad (18)$$

Le travail peut être positif ($W > 0$) si l'énergie est fournie au système (cas d'une pompe qui fournit de l'énergie au fluide).

Le travail est négatif ($W < 0$) si l'énergie est prise du système (cas d'une turbine qui récupère l'énergie cinétique d'un fluide pour mettre en mouvement l'arbre de transmission).

11. Chaleur

La chaleur est une forme d'énergie, lorsque aucun travail n'est effectué la chaleur est la mesure d'un changement d'énergie interne aussi égale à la variation de l'enthalpie d'un

système thermodynamique Lorsque l'on effectue du travail, la variation d'énergie interne est la somme du travail et de la chaleur. Représentée par la lettre Q, la chaleur est mesurée en kilojoules (kJ).

12. Premier principe de la thermodynamique

Ce principe concerne la reformulation d'une loi générale de la physique, pour les processus thermodynamiques, cette loi est la loi de conservation de l'énergie. Lors d'une transformation, la variation de l'énergie interne d'un système est égal à la somme du travail et de la chaleur échangés entre le système et son environnement : $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$ (19)

ΔQ et ΔW sont positifs si le travail et la chaleur sont fournis au système. Ils sont négatifs s'ils sont extraits du système.

-Cas particulier

Dans un cycle, le système retourne à son état initial, donc à la même valeur d'énergie interne ($\Delta U=0$). Dans ce cas, le travail fourni par le système est égal à la chaleur échangée par le système. Ce qui s'exprime :

$$\Delta W = -\Delta Q \quad (20)$$

13. Deuxième principe de la thermodynamique

D'après le premier principe de la thermodynamique, l'énergie ne peut être ni créée ni détruite elle peut seulement se transformer en différentes formes. Ce principe permet également de prévoir la quantité d'énergie échangée par un système avec son environnement sans savoir le sens de cet échange, donc il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations que ce soit spontanées ou naturelles. Afin d'éclaircir cette ambiguïté l'introduction du deuxième principe de la thermodynamique a été nécessaire et ainsi pouvoir prévoir les évolutions des systèmes pour préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible). dit aussi principe d'évolution déduit des faits expérimentaux à travers une nouvelle fonction d'état extensive appelée entropie (S). c'est l'entropie (S).

13.1. Entropie

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique, et décrit son comportement par sa maximalisation, dont les variations sont exprimées par:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int \frac{\partial Q}{T} \quad (21)$$

13.2. Propriétés

-L'entropie ne dépend que de l'état initial (i) et l'état final (f). Il ne dépend pas du chemin suivi.

-L'entropie d'un système thermodynamique peut être calculé selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse, telles que : Transformation réversible isotherme, isobare, isotherme, isochore et adiabatique.