# Chapitre I : Concepts de base de la thermodynamique

# Introduction

La thermodynamique étudie les échanges de matière et d’énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé système et son environnement appelé extérieur. Il n’est pas possible de résoudre un problème de thermodynamique tant que l’on n’a pas défini avec précision ces deux entités.

La thermodynamique peut être abordée sous deux aspects, l’un macroscopique, l’autre microscopique. Dans ce dernier cas, on parlera de thermodynamique statistique, basée sur des modèles microscopiques.

Contrairement à la mécanique (en particulier celle du point), la thermodynamique classique (ou macroscopique) ne fait intervenir que des grandeurs macroscopiques comme la pression, le volume, la température etc...

Avant d’aborder les lois de la thermodynamique classique, nous allons définir une série de termes qui seront très utiles tout au long de ce cours.

II. Système : On appelle système la portion de l’univers qui fait l’objet de l’étude thermodynamique, le reste de l’univers étant appelé milieu extérieur (M.E).

## II.1. Les différents types de systèmes :

Lors des échanges entre un système et l’extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d’énergie. Par convention, celle dite du banquier, tout ce que le système reçoit de l’extérieur est compté positivement, tandis que tout ce qu’il cède à l’extérieur est compté négativement.

**Système fermé :** C’est un système qui échanger du travail ou de la chaleur avec le milieu extérieur mais pas de matière (ex : gaz dans une ampoule scellée et, si on néglige les météorites : la terre).

**Système ouvert :** C’est un système qui peut tout échanger avec le milieu extérieur, y compris de la matière (ex : casserole d’eau qui bout, cellule).

**Système homogène :** C’est un système qui se présente sous une seule phase (même avec plusieurs constituants) et dans lequel les variables intensives (P,T...) sont les mêmes partout. (Nous allons définir la nation de variable intensive un peu plus loin).

**Système Hétérogène :** C’est un système, soit composé de plusieurs phases (même avec un seul constituant), soit dans lequel les variables intensives différent d’un point à un autre (ex : gradient de T).

## II.2. Les variables thermodynamiques :

**Variables intensives :** Ce sont des variables indépendantes de la quantité de matière considérée (température, pression, concentration...). Ces variables sont non additives : elles peuvent être définies en n’importe quel point du système.

**Variables extensives :** Ce sont des variables qui sont proportionnelles à la quantité de matière considérée (masse, volume, énergie...) se sont des variables additives ; elles ne peuvent être définies que sur l’ensemble du système.

**Variables d’état :** Ce sont des variables qui permettent de définir l’état d’un système. On peut démonter qu’avec trois variables d’état, tout système homogène peut être défini.

**Equation d’état :** Les différentes variables d’état ne sont pas indépendantes et son reliées entre elles par des équations d’état dont la plus connue est l’équation des gaz parfaits : PV= nRT.

Si n, P, V sont connues, alors T est automatiquement fixée et l’état du système est parfaitement défini.

**Fonction d’état :** C’est une grandeur physique qui ne dépend que de l’état du système (indépendante de l’histoire du système). Elle est fonction des autres variables d’état et est caractérisée par le fait que sa variation ne dépend que de l’état final du système. Ce n’est pas le cas de toutes les grandeurs ; en particulier ce n’est pas le cas en général de la chaleur et du travail. En revanche, P, V, T, ou le produit PV sont des fonctions d’état.

**Exemple :** pour chacun des systèmes définis ci-après, préciser s’il s’agit d’un système fermé ou ouvert.

1. La matière solide d’une bougie allumée.
2. Un moteur à explosion en fonctionnement.
3. Un réveil matin en train de sonner.
4. L’eau liquide qui bout dans une casserole.
5. L’air contenu dans une chambre à air étanche.

Solution :

1. Ouvert, car de la matière solide est consommée et part à l’extérieur.
2. Ouvert, car de l’air et du carburant entrent et les gaz brulés sortent.
3. Fermé, car il n’y a pas d’échange de matière avec l’extérieur.
4. Ouvert, car de l’eau passe à l’état vapeur et quitte le système.
5. Fermé, car la chambre à air est étanche.

**Etat d’équilibre :** On dit qu’un système est dans un état d’équilibre (au sens macroscopique) si les variables d’état de ce système n’évoluent pas dans le temps et sont uniformes en tout point du système. En outre, lorsque l’on s’écarte un peu de cet état, le système a tendance à y revenir spontanément.

Les variables thermodynamiques sont divisées en deux catégories : extensives et intensives. Les variables extensives dépendent de la masse de la substance étudiée (masse, volume, ...) et les variables intensives sont indépendantes de cette masse (pression, température). Notons que les variables extensives par unité de masse deviennent des variables intensives exemple : volume massique.

# La notion de transformation

## III.1. Définition

On appelle transformation toute évolution du système d’un état initial vers un état final et ce sous l’influence d’une perturbation, c’est-à-dire une modification du milieu extérieur.

Lors d’une transformation, le système passe par un nombre plus ou moins important d’états d’équilibres intermédiaires. Si l’état final est identique à l’état initial, on parle de transformation cyclique. Dans le cas contraire, on a une transformation ouverte ou plus simplement une transformation. Cette transformation peut être réalisée de plusieurs façons.

## III.2. Transformation réversible :

C’est une transformation idéale qui peut être considérée comme le passage d’un état final par succession d’états d’équilibres infiniment voisins et dans laquelle n’apparait aucun phénomène dissipatif (frottements par exemple). Il est toujours possible de revenir à l’état initial par une successionde changements infiniment petits des variables d’état.

## III.3. Transformation irréversible :

C’est une transformation qui ne se fait pas par une succession d’états infiniment voisins et pour laquelle on ne peut pas revenir à l’état initial en passant par le même chemin. (Exemples : une explosion, la vie sauf pour ceux qui croient en la métempsycose). On ne sait alors décrire que les états i et f mais pas les états intermédiaires.

## III.4. Transformation ouverte :

C’est une transformation pour laquelle l’état initial diffère de l’état final contrairement à une transformation cyclique ou i = f.

III.5. Transformation isochore : V = cte : $∆V$= 0. Transformation à volume constant.

III.6. Transformation isobare : P= cte : $∆P$= 0. Transformation à pression extérieure constante tout au long du chemin suivi ...

III.7. Transformation monobare : Pi = Pf : $∆P$= 0. Mais P peut varier entre i et f.

III.8. Transformation isotherme : T = cte : $∆T$ = 0. Transformation tout au long de laquelle la température reste constante. Cette transformation est souvent réversible. Elle est par exemple irréversible lors du mélange de différents gaz ou lors d’une réaction chimique.

III.9. Transformation Adiabatique : Q = 0 : Transformation au cours de laquelle il n’y a aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur.

# Volume massique, pression et température

* Le volume massique d’une substance est le volume d’une unité de masse de cette substance, son symbole est v ] m3/kg[. L’inverse du volume massique est appelé masse volumique son symbole est $ρ$ et son unité est ] kg/m3 [.
* La pression c’est la force normale qui s’exerce sur une unité de surface. Elle est équivalente à la tension dans un solide. Le symbole de la pression est P et son unité est le Pascal ]Pa[ dans le système international. D’autres unités hors SI sont utilisées tel que le bar ou atm.

1 bar = 105 Pa, 1 atm = 1,013 bar.

Généralement dans les calculs, c’est la pression absolue qui est utilisée, mais en pratique la mesure de la pression se fait par des dispositifs qui donnent seulement la différence entre la pression absolue et la pression atmosphérique nommée pression relative.

* Par définition la Température caractérise le niveau de sensation du chaud ou froide lorsqu’on touche un corps quelconque.

L’échelle de température est le degré Celsius ]°C[. Cette échelle est calibrée sur la base du point de congélation de l’eau à 0°C et celui de l’ébullition à 100°C. en thermodynamique une autre échelle absolue ou échelle de Kelvin est utilisée. La relation entre l’échelle Celsius est donnée par :

]K [= ]°C[ + 273.15

# Le modèle du gaz parfait

L’état gazeux est l’état le plus simple de la matière. Son étude, dès le milieu du XVIIe siècle, a conduit à la définition du gaz parfait, modèle très fréquemment utilisé en thermodynamique.

## V.1. Approche expérimentale du gaz parfait

La première loi expérimentale sur le comportement des gaz a été établie de façon indépendante par deux physiciens, en 1662 par Robert Boyle et en 1676 par Edme Mariotte. C’est pourquoi cette loi est connue sous le nom de la loi de Boyle et Mariotte.

## V.2. Loi de Boyle et Mariotte

A température constante, la pression P d’une masse donnée m de gaz est inversement proportionnelle à celle de son volume V.

Les premières études expérimentales, réalisées sur des gaz pris sous une faible pression, avaient également permis de dégager deux autres lois. La première, énoncée en 1800, est due à Louis Joseph Gay-Lussac.

## V.3. Loi de Gay-Lussac

A pression P, le volume V occupé par une masse donnée m de gaz est proportionnel à se température T.

La seconde loi a d’abord été proposée comme hypothèse en 1811 par Amedeo Avogadro. C’est André-Marie Ampère, l’un des premiers à distinguer les atomes des molécules, qui a, indépendamment d’Amedeo Avogadro, formulé en 1814 cette loi dite parfois loi d’Avogadro et Ampère. Stanislao Cannizzaro a œuvré pour que cette loi soit universellement acceptée dans les années 1850.

## V.4. Loi d’Avogadro et Ampère

Des volumes V égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de température T et de pression P, renferment la même quantité de matière.

L’ensemble de ces trois lois expérimentales relatives au comportement des gaz sous très faible pression a conduit à la définition du gaz parfait.

## V.5. La loi des gaz parfaits

### Définition

En thermodynamique, on appelle gaz parfait un gaz qui suit rigoureusement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Luissac et d’Avogadro et Ampère.

Le gaz parfait n’existe pas dans la réalité. Il s’agit d’un modèle thermodynamique qui permet de décrire simplement, mais correctement, le comportement des gaz réels dès lors que l’on se situe à faible pression. Du point de vue microscopique, le gaz parfait satisfait aux deux conditions suivantes :

\* les molécules de gaz ont des dimensions très petites devant les distances qui les séparent et elles sont de ce fait assimilables à des points matériels ;

\* les forces d’interaction à distance entre les molécules de gaz sont nulles, ce qui signifie que ces molécules se comportent indépendamment les unes des autres.

Le gaz parfait est l’exemple même d’un système thermoélastique physique. Pour une quantité de matière ou une masse de gaz fixée, il suffit de deux variables indépendantes parmi les trois variables P, V et T pour décrire l’état du gaz. Dans ces conditions, nous pouvons par exemple exprimer la variation de volume du système gazeux à l’aide de la relation :

d*V* = $\left(\frac{∂V}{∂T}\right)$ *P* d*T* + $\left(\frac{∂V}{∂P}\right)$ *T*d*P*

*D’après la loi de Gay-Lussac :*

$V=bT \rightarrow \left(\frac{∂V}{∂T}\right) $P = b = $\frac{V}{T}$

Selon la loi de Boyle et Mariotte avons:

PV = a $V=\frac{a}{P}$ $\left(\frac{∂V}{∂P}\right)$T = $-\frac{a}{P^{2}}= - \frac{PV}{P^{2} }= -\frac{V}{P}$

Par conséquent, la variation élémentaire de volume dV d’un système constitué par une quantité de matière donnée de gaz parfait s’exprime par :

$dV= \frac{V}{T}dT- \frac{V}{P}dP \rightarrow \frac{dV}{V}+\frac{dP}{P}= \frac{dT}{T}$ \*

L’intégration de la relation (\*) donne $PV=kT$. Or d’après la loi d’Avogadro et Ampère, le produit $PV$ est proportionnel à la quantité de matière de gaz et par conséquent le paramètre $k$ est une grandeur extensive. On peut donc le remplacer par le produit $nR$, ce qui nous conduit à l’équation caractéristique du gaz parfait :

$$PV=nRT$$

Dans cette équation d’état du gaz parfait, $P$ désigne la pression du système en pascals, $V$ le volume du système en m3, $n$ la quantité de matière, $T$ la température du système en kelvins et R la constante universelle des gaz parfaits dont la valeur est égale à 8,3145J. mol-1. K-1.

### b. Mélange de gaz parfaits

C’est le comte Claude Louis Berthollet qui a mis expérimentalement en évidence la diffusion réciproque de deux gaz l’un dans l’autre. A cet effet, il a mis en communication un récipient supérieur rempli de dihydrogène pur (gaz léger) avec un récipient inférieur rempli lui de dioxyde de carbone pur (gaz plus lourd). Il a pu alors constater que malgré leur différence de densité, les deux gaz se sont totalement mélangés. Ce phénomène de diffusion mutuelle est dû à l’agitation thermique des molécules des gaz.

On a vu que dans un gaz parfait les molécules sont indépendantes. Cette propriété reste vraie, que le gaz soit seul ou fasse partie d’un mélange gazeux. Par conséquent, un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait unique. Considérons, à température constante T, un mélange homogène de plusieurs gaz parfaits occupant un volume total V.

Définition

On appelle pression partielle d’un gaz $i$ dans un mélange de gaz parfaits, la pression $P\_{i}$ que ce dernier exercerait sur les parois du récipient s’il était seul à occuper, à la meme température$ T$, la totalité du volume $V$.

Si $n\_{i}$ désigne la quantité de matière du gaz $i$ dans le mélange de gaz parfaits, sa pression partielle, compte tenu de la définition, est donnée par la relation :

$$P\_{i}= n\_{i}RT/V$$

Puisqu’un mélange de gaz parfaits se comporte comme gaz parfait, si P désigne la pression totale du mélange, nous pouvons écrire :

$$PV= \left(\sum\_{i=1}^{n}n\_{i}\right) RT= \sum\_{i=1}^{n}\left(n\_{i}RT\right)= \left(\sum\_{i=1}^{n}P\_{i}\right) V \rightarrow P= \sum\_{i=1}^{n}P\_{i} $$

Ce résultat, connu sous le nom de loi de Dalton, ne s’applique qu’à un mélange de gaz parfaits. Toujours dans le cas d’un mélange de gaz parfaits, il existe une autre relation intéressante entre la pression partielle $P\_{i}$ d’un gaz parfait $i$ et la pression totale $P$ du mélange à une température donnée, soit :

$$P\_{i}= n\_{i }\left(RT/V\right)= n\_{i}\left(P/\sum\_{i=1}^{n}n\_{i}\right)= \left(n\_{i}/\sum\_{i=1}^{n}n\_{i}\right)P= x\_{i}P $$

Dans cette nouvelle expression, le terme $x\_{i}$ représente la fraction molaire du constituant $i$ dans le mélange.

**Application :**

Réaction chimique au sein d’un mélange de gaz parfaits

Utiliser les notions de pression totale et de pression partielle dans le cadre particulier d’un système fermé dont la composition chimique varie suite à une réaction chimique.

1. Dans une enceinte indéformable de volume $V$ égal à 0,2 m3, on introduit 0,2 kg de dioxygène, 0,5 kg de diazote et 0,01 kg d’éthane. La température initiale $θ\_{0}$ de ce mélange de gaz parfaits est de 50 °C. calculer :

\* la pression totale $P\_{0}$ à l’intérieur de l’enceinte ;

\* la pression partielle de l’éthane ;

\* la constante massique $r\_{0}$ de ce mélange initial de gaz parfaits.

2. On provoque la réaction de combustion de l’éthane. Celle-ci est totale et conduit à la formation d’eau et de dioxyde de carbone sous forme gazeuse. La température finale $θ\_{1}$ du nouveau mélange de gaz parfaits ainsi obtenu est égale à 75 °C. Calculer :

\* la pression totale $P\_{1}$dans le récipient ;

\* la pression partielle de l’eau ;

\* la constante massique $r\_{1}$ de ce mélange final de gaz parfaits.

**Données** :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Composé** | **Diazote (N2)** | **Dioxygène (O2)** | **Ethane (C2H6** |
| **Masse molaire (kg.mol-1)** | 0,028 013 | 0,032 000 | 0,030 070 |

**Solution  :**

1. Dans l’état initial, la quantité de matière est :

$$n\_{0}= \sum\_{}^{}\frac{m\_{i}}{M\_{i}}= \frac{0,2}{0,032}+ \frac{0,5}{0,028 013}+ \frac{0,01}{0,030 07}=24,431 moles$$

Pour $T\_{0}=50+273,15=323,15 K et V\_{0}=0,2 $m3, l’application de l’équation d’état du gaz parfait conduit à :

$$P\_{0}=n\_{0}RT\_{0}/V=328 215 Pa$$

La pression partielle de l’éthane est :

$$P\_{éth}= \left(n\_{éth}/n\_{0}\right)P\_{0}=4468 P\_{a}$$

La constante massique $r\_{0}$ du mélange est donc :

$r\_{0}=R/M\_{0}=$ $R/\left[\left(\sum\_{}^{}m\_{i}\right)/n\_{0}\right]$ = $R/\left(0,71/n\_{0}\right)$ = 286,1 J. kg-1. K-1

1. La réaction de combustion de l’éthane est :

2C2H6 + 7 O2 $\rightarrow $ 4CO2 + 6 H2O

Après réaction, la quantité de matière de chaque constituant contenue dans le récipient est :

$n\_{N\_{2}}=$ 0,5/0,028 013 = 17,849 moles

$n\_{O\_{2}}$= (0,2/0,032) – 3,5$n\_{éth}$ = 5,086 moles

$n\_{CO\_{2}}$= 2$n\_{éth}$= 0,665 1 moles

$n\_{H\_{2}O}=3n\_{éth}$= 0,997 67 moles

$n\_{1}$= $n\_{N\_{2}}$+ $n\_{O\_{2}}$+ $n\_{CO\_{2}}$+ $n\_{H\_{2}O}$= 24,597 moles

La pression finale d’obtient par la relation :

$P\_{1}= n\_{1}RT\_{1}/V$= 356 013 Pa

La pression partielle de l’eau est :

$PH\_{2}O= \left(n\_{H\_{2}O}/n\_{1}\right)P\_{1}$= 14440 Pa

Au cours de la réaction chimique la masse totale se conserve. Par conséquent, la constante massique du mélange final est :

$r\_{1}=R/M\_{1}$= R/ $\left(0,71/n\_{1}\right)$= 288,05 J. k-1. K-1

La réaction chimique considérée conduisant à une variation de la quantité de matière, la constante massique du mélange final est différente de celle du mélange de départ.