

Chapitre I. Généralités sur la thermodynamique

Introduction

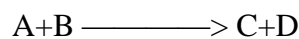
La thermodynamique est une partie de la physique qui traite des relations entre les phénomènes mécaniques et calorifiques [Larousse].

La thermodynamique est la science des échanges d'énergie entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de transformations de la matière.

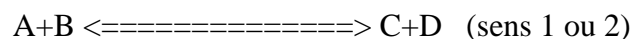
L'objet de la thermodynamique est l'étude des échanges d'**énergie** (chaleur Q, travail W...) au cours des réactions chimiques.

La chaleur de réaction ainsi mise en jeu permet en particulier de :

- Connaître les **énergies de liaison** dans les molécules lorsque les réactions sont totales :



- De **prévoir le sens de l'évolution** des réactions équilibrées :



Dans ce but, la thermodynamique repose sur 3 lois érigées en **principe** précisant les conditions indispensables à la réalisation d'une réaction donnée.

Un **principe** ne se démontre pas, il se justifie par la logique de ses conséquences et ce qu'il permet de prévoir doit être confirmé par l'expérience.

1. Définitions et conventions utilisées en thermodynamique

1.1. Système

Le système est défini comme la portion de l'univers choisie arbitrairement qui fait l'objet de l'étude. Le système est séparé du reste de l'univers, appelé "**milieu extérieur**", par une surface fermée réelle ou fictive qui constitue **son enveloppe (paroi)** et qui fait elle-même partie ou non de ce système. Ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur. Le système peut être le siège de transformations physico-chimiques ou bien évoluer sous l'action de paramètres extérieurs (température ou pression par exemple).

Le système se définit par la quantité de matière qu'il contient (sa masse), par l'état dans lequel se trouve cette matière, ainsi que par divers paramètres qui permettent de définir cet état.

$$\text{Univers} = \text{Système} + \text{Milieu extérieur}$$

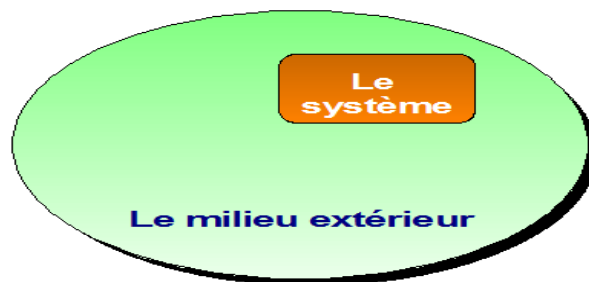


Fig. 1 : Délimitation du système

Suivant la nature des échanges qui ont lieu entre le système et le milieu extérieur, on distinguera trois sortes de systèmes :

Système	Echange d'Énergie		Echange de Matière	Exemples
	Travail	Chaleur		
Ouvert	Oui	Oui	Oui	Cellule vivante, feu
Fermé	Oui	Oui	Non	Réacteur clos
Isolé	Non	Non	Non	Univers

Lorsqu'un système possède une paroi thermiquement conductrice de la chaleur, la paroi est **diatherme** ou **diathermane**.

Lorsqu'un système possède une paroi n'admettant aucun transfert de chaleur, la paroi est **adiabatique**.

Remarque :

Une paroi adiabatique peut échanger de la chaleur, sous forme de travail (système dans un vase Dewar).

1.2. Description de l'état d'un système

Pour définir l'état d'un système, il faut être capable de préciser à chaque instant la valeur numérique de chacun des paramètres caractéristiques du système : masse, température, pression, concentrations des constituants dans les différentes phases, masse volumique, volume, indice de réfraction, pressions partielles des gaz dans les différentes phases gazeuses, etc.... Parmi ces paramètres caractéristiques que l'on appelle aussi grandeurs d'état, certains dépendent de la quantité de matière à laquelle ils se rapportent, d'autres non.

On dit qu'un système est à l'**état d'équilibre thermodynamique**, si ces variables d'état ont des valeurs bien **définies et constantes**.

1.2.1. Grandeurs et variables d'état

Les grandeurs d'état décrivent l'état d'un système. On distingue :

Les grandeurs intensives, ou variables intensives : leurs valeurs sont indépendantes de la quantité de matière du système étudié.

Exemples : température T , pression p , concentration C ,...

Les grandeurs intensives ne sont pas additives.

Les grandeurs extensives : leurs valeurs sont proportionnelles à la quantité de matière du système étudié.

Exemples : masse m , volume V , énergie E , quantité de matière n ...

Les grandeurs extensives sont additives.

Les grandeurs d'état sont parfois liées entre elles par une équation d'état.

Dans le cas d'un gaz parfait, P , T , V et n sont liées par l'équation : $PV = nRT$

C'est une équation d'état car elle donne une relation entre la température T , la pression P , le volume V , pour une quantité de gaz donnée.

En écrivant : $P = n.R.T/V$ alors, P devient une fonction d'état des variables d'état n , T et V .

Nous écrirons : $P = P(n, T, V)$

1.3. Evolution ou transformation du système

Sous l'influence d'échanges ou transferts d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont **modifiés**. On dit que le système se transforme ou change d'état, en passant d'un état d'équilibre (1) à un autre état d'équilibre (2).

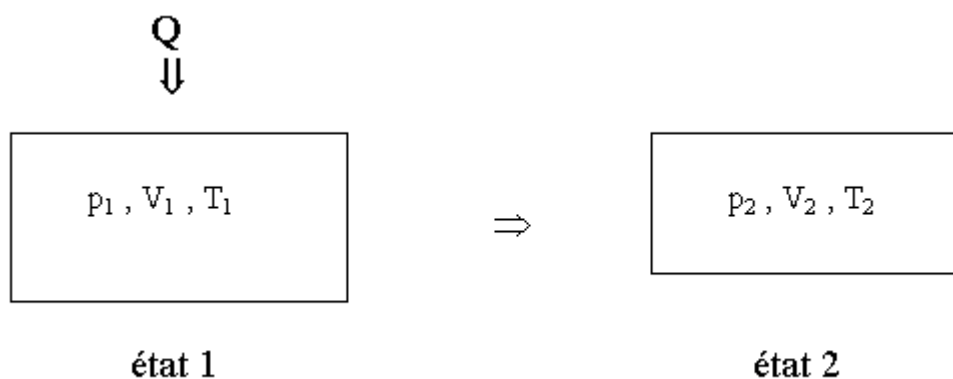


Fig. 1.2. : Transformation du système par échange d'énergie (apport de chaleur Q)

1.3.1. Les transformations réversibles et les transformations irréversibles

Au cours d'une transformation les **variables d'état** du système **varient**, pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule généralement **hors équilibre**. On distingue alors les:

- transformations **réversibles** (ou idéales) : ce sont des transformations infiniment lentes formées d'une succession d'états d'équilibre
- transformations **irréversibles** : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre

La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires peu différents d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Les transformations **naturelles** spontanées sont **irréversibles** : elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens (ex. la détente d'un gaz des hautes pressions vers les basses pressions, l'écoulement de la chaleur des hautes températures vers les basses températures...).

1.4. Les Fonctions d'Etat

Souvent, on peut réaliser des **transformations** entre l'état 1 et l'état 2 de plusieurs façons différentes, c'est à dire en empruntant des **chemins différents**. En général, la variation ΔX d'une grandeur X **dépend** du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2. Mais, il existe en Thermodynamique des fonctions F liées aux variables d'état dont les variations ΔF au cours d'une transformation sont **indépendantes** du **chemin suivi**. Ces grandeurs ou fonctions sont dites **fonctions d'état**, elles sont caractérisées par :

- leur indépendance en fonction du chemin suivi par la transformation
- le fait que la différentielle dF est une différentielle exacte alors :

$$\Delta F_{12} = F_2 - F_1 \quad \text{ceci quel que soit le chemin suivi.}$$

1.5 Echanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur et convention de signes

Au cours des réactions chimiques, les substances ou réactifs constituant le système se transforment et échangent de l'énergie ou du travail avec l'extérieur sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

L'énergie reçue par le système est comptée positivement (+) : $Q > 0$; $W > 0$.

L'énergie fournie par le système est comptée négativement (-) : $Q < 0$; $W < 0$.

1.6 Notion de gaz parfait : définition

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle.

L'équation d'un gaz parfait pour n moles est donnée par la relation caractéristique :

$$PV = nRT \quad \text{avec}$$

P : la pression, V : le volume, T : la température absolue, n : le nombre de moles et

R : la constante des gaz parfaits.

Rappel des unités :

- Température en degré [K], avec $T [K] = t ^\circ C + 273$
- Pression en Pascal [Pa] ou $[N/m^2]$
 $P = [Pa] = [N/m^2]$ et **1bar = 10^5 Pa = 750 Torr**
 $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ Torr (mmHg)}$
- l'énergie en Joule [J] et en [cal], **1cal = 4,18 Joules**
- Volume en m^3 ou en L, **$1m^3 = 10^3L$ et $1L = 10^{-3}m^3$**

La valeur de R dépend des unités de P et de V.

Dans les conditions normales de pression (1atm) et de température ($t = 0^\circ C = 273K$), 1 mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22,4L.

Comme $PV = nRT$, $R = PV/nT$

P	V	T	R
1atm	22.4L	273K	0.082 L.atm/mol.K
$1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$	273K	8.314 J/mol.K
1 calorie = 4.18 joule			1.987 cal/mol.K

1.7. Le travail W

1.7.1. Définition : Le travail est une **autre forme** de l'énergie (énergie mécanique) :

- c'est une énergie exprimée en [J] ou [kcal]
- à l'échelle microscopique c'est une énergie échangée de façon **ordonnée** (grâce au déplacement du piston qui imprime une certaine direction aux atomes)
- ce **n'est pas** une fonction d'état.

Le travail est l'énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force F le long d'une distance d. **Travail = force x distance**

Exemple : Le déplacement d'un piston de surface S sur une distance dx sous l'action d'une force F. (**Rappel : Force = Pression x Surface**)

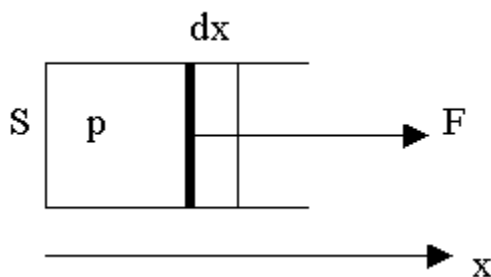


Fig. 3.2 : Transfert de travail

Le travail est défini par : $|\delta W = F \cdot dx| = |P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx| = |P_{\text{ext}} \cdot dV|$

Le **travail élémentaire** est : $\delta W = - PdV$

Remarque :

- le **signe moins (-)** est imposé par la convention de signe des énergies
- si le piston se déplace vers la droite alors dV augmente ($dV > 0$) et le travail est **cédé** ou **fournie** au milieu extérieur (donc le travail est < 0)

1.8.2. Calcul du travail W pour une transformation réversible à température constante

Pour calculer le travail total entre l'état 1 et l'état 2, il faut intégrer la relation : $\delta W = - PdV$

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Transformation isotherme (T = cte)

$$W_{12} = - \int_{v_1}^{v_2} PdV \quad \text{or} \quad PV = nRT \quad \text{et} \quad P = nRT/V$$

$$W_{12} = - \int_{v_1}^{v_2} nRT dV/V = -nRT \int_{12} dV/V$$

$$W_{12} = nRT \ln V_1/V_2$$

Comme T= Constante, on peut écrire $P_1V_1=P_2V_2$ d'où $V_1/V_2 = P_2/P_1$ et

$$W_{12} = nRT \ln P_2/P_1$$

1.8 Chaleur ou énergie calorifique Q**8.1. Définition :**

La Chaleur Q (énergie calorifique ou thermique) échangée est l'énergie en mouvement qui s'écoule d'un corps chaud vers un corps froid.

8.2. Echange de chaleur avec variation de la température

La chaleur Q reçue par un système peut provoquer une variation dT de sa température. La chaleur Q et la température dT sont proportionnelles.

$$\text{Pour 1 mole : } \delta Q = CdT$$

$$\text{Pour n moles : } \delta Q = nCdT$$

C : Capacité calorifique molaire. Elle s'exprime en $J.mol^{-1}K^{-1}$

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole d'une substance pour élever sa température de 1°C.

C : Capacité calorifique massique. Elle s'exprime en $J.g^{-1}K^{-1}$