

Introduction :

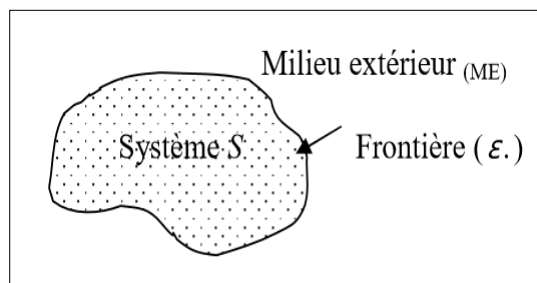
Le mot thermodynamique est composé de deux parties : « thermo » qui veut dire chaleur et « dynamique » qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles : énergie thermique \longleftrightarrow énergie mécanique...

La thermodynamique compte plusieurs branches, à savoir :

- ✚ **Thermodynamique classique** (considère les systèmes sous leurs aspects macroscopique en utilisant les grandeurs mesurables telles que la pression P , la température T et le volume V).
- ✚ **Thermodynamique chimique** (étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques).
- ✚ **Thermodynamique statistique** (considère les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique).
- ✚ **Thermodynamique technique** (application de la thermodynamique à l'étude des machines thermiques, frigorifiques,...etc).

1.1. Définition des systèmes thermodynamiques et le milieu extérieur :**1.1.1. Définition d'un système :**

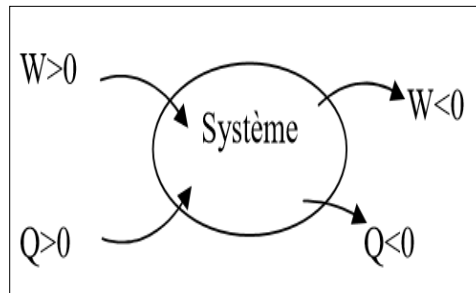
Un système est un ensemble d'objets ou de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le milieu extérieur. L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'univers.

**1.1.2. Types de systèmes :**

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

- a) **Système ouvert** : peut échanger, avec le milieu extérieur de l'énergie et de la matière.
- b) **Système fermé** : peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.
- c) **Système isolé** : ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.
- d) **Système adiabatique** (ou thermiquement isolé) : il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

1.1.3. Convention de signe :



W : Quantité de travail échangé entre le système S et le milieu extérieur.

Q : Quantité de chaleur échangée entre le système S et le milieu extérieur.

Par convention, W et Q sont comptés positivement (+) s'ils sont reçus par le système et sont comptés négativement (-) s'ils sont fournis par le système.

1.2. Description d'un système thermodynamique :

1.2.1. Paramètres d'état : variables d'état

L'état d'un système est décrit à un instant donné par un ensemble de variables macroscopiques appelées « variables d'état ». Les variables d'état caractérisant un système physico-chimique sont : la température, la pression, le volume, la masse, la concentration, la masse volumique, le nombre de mole, la pression partielle....

Les variables d'état sont des grandeurs extensives ou intensives

- a) **Grandeur extensive** : est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière, c'est une grandeur additive. Exemple: la masse, le volume, quantité de matière.
- b) **Grandeur intensive** : est une grandeur indépendante de la quantité de matière. Exemple: la température, la concentration, la masse volumique.

1.2.2. Fonction d'état :

C'est une relation mathématique qui lie les variables d'état (intensives ou extensive) d'un système thermodynamique, exemple : l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie....

Les fonctions d'état sont extensives et leurs variations, au cours d'une transformation, dépendent uniquement de l'état initial et final du système et non du chemin suivi.

Propriétés mathématiques des fonctions d'état :

Soit une fonction F de deux variables x et y. La forme différentielle de cette fonction s'écrit alors :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy = A dx + B dy$$

Si $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$ On dit que dF est une différentielle totale exacte (DTE), donc F est une fonction d'état.

Exemple :

$$dF = x^2 y dx + x^3 / 3 dy$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = x^2 y ; \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = x^2$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = x^3/3 ; \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = x^2$$

Donc $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$; dF est une DTE.

1.3. Equation d'état des gaz parfaits :

Un gaz parfait est un gaz réel à faible pression où les molécules sont très éloignées les unes par rapport aux autres, cela signifie que le choc entre les molécules est négligeable (les interactions moléculaires sont négligeables).

1.3.1. L'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

Avec :

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

V : volume du système en m³.

n : nombre de moles de gaz du système (mol)

T : température du système en Kelvin (K).

R : représente la constante des gaz parfaits ; dans le système MKSA : R = 8,314 J/K. mol

Remarque :

Conditions normales de température et de pression (CNTP)

$$P = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ pa} = 760 \text{ mmHg}$$

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

L'équation d'état **PV = nRT** regroupe les trois lois auxquelles obéissent les GP (gaz parfaits)

a) Loi de Boyle-Mariotte :

A température (T) constante, le volume V d'un gaz est inversement proportionnel à sa pression P.

$$PV = \text{cste} , P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ (loi de compressibilité isotherme)}$$

b) Loi de Gay Lussac :

A pression (P) constante, le volume V d'un gaz est proportionnel à sa température

$$V/T = \text{cst} \quad V_1/T_1 = V_2/T_2 \text{ (loi de dilatation isobare)}$$

c) Loi de Charles :

A volume (V) constant, la pression P d'un gaz est proportionnelle à sa température T

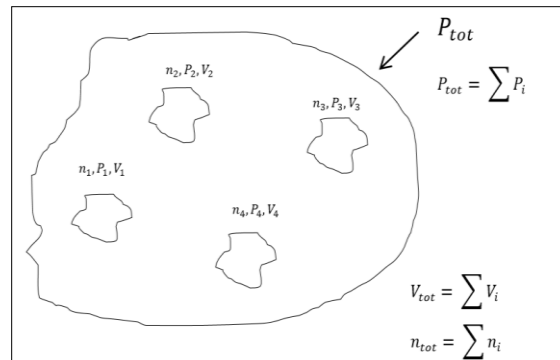
$$P/T = \text{cst} \quad P_1/T_1 = P_2/T_2$$

1.3.2. Loi de Dalton (mélange de gaz parfaits) :

Considérons un mélange gazeux constitué d'espèces chimiques gazeuses différentes à la température T , occupant un volume total V_{Tot} , sous une pression totale P_{tot} .

L'équation d'état d'un gaz parfait peut être appliquée et on aura :

$$P_{\text{tot}} V_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} RT$$



La loi de Dalton définit que la pression totale exercée par un mélange est égale à la somme des pressions partielles des constituants.

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i$$

En appliquant la loi des gaz parfaits sur les espèces gazeuses, on aura :

$$P_i V_{\text{tot}} = n_i RT$$

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P_{\text{tot}} = x_i P_{\text{tot}} \quad \text{xi : fraction molaire}$$

1.4. Evolution et états d'équilibre thermodynamique d'un système :

Un système est dit en équilibre lorsque les valeurs de ces variables d'état sont les mêmes en tout point du système et restent fixes en fonction du temps. On peut distinguer différents types d'équilibre entre le système et son environnement :

- ❖ **L'équilibre thermique** : $T = \text{cste}$.
- ❖ **L'équilibre mécanique** : $P = \text{cste}$.
- ❖ **L'équilibre chimique** : la composition est constante.

1.5. Transformation de l'état d'un système (opération, évolution) :

1.5.1. Transformation d'un gaz parfait :

On appelle **Transformation** toute modification du système qui conduit à un état différent de l'état d'origine.

On distingue plusieurs types de transformations :

- a) **Transformation isotherme** : elle s'effectue à température constante ($T = \text{cste}$).
- b) **Transformation isochore**: elle s'effectue à volume constant ($V = \text{cste}$).
- c) **Transformation isobare**: elle s'effectue à pression constante ($P = \text{cste}$).
- d) **Transformation adiabatique**: une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur $Q = 0$.

- e) **Transformation ouverte** : l'état final est différent de l'état initial.
- f) **Transformation cyclique** : est une transformation qui est caractérisée par les mêmes valeurs des variables d'état, c'est-à-dire l'état final est identique à l'état initial.
- g) **Transformation réversible** : une transformation est dite réversible lorsqu'elle peut être effectuée dans un sens et dans le sens opposé. Le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct $P = P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} \quad I \rightleftharpoons F$
- h) **Transformation irréversible**: elle ne peut être effectuée que dans un seul sens. C'est une transformation qui ne peut passer par des états d'équilibre ; elle correspond aux transformations spontanées naturelles qui ne peuvent être inversées sans intervention de l'extérieur.

1.5.2. Transformation physique ou transformation de changement d'état physique :

Est le passage d'un ou plusieurs corps d'une forme à une autre, sans modification de la structure moléculaire des différents constituants des corps mis en jeu. Le changement d'état de la matière est un exemple d'une transformation physique.

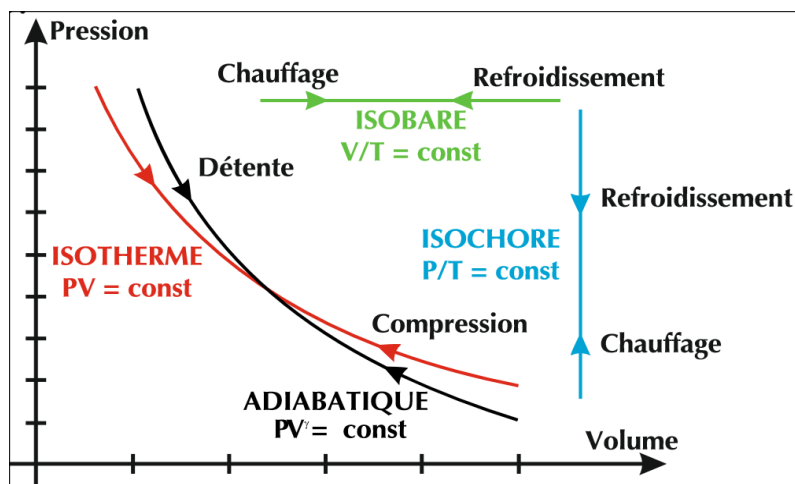
1.5.3. Transformation chimique ou réaction chimique :

La transformation chimique est le passage d'un ou plusieurs corps à d'autres corps différents des premiers, sans modification de la structure nucléaire des différents atomes constituant les corps mis en jeu. Les transformations chimiques ont lieu au niveau moléculaire. Le phénomène permettant cette transformation chimique est appelé « réaction chimique ».

1.6. Représentation graphique des transformations des gaz parfaits :

Diagramme de Clapeyron :

C'est une représentation graphique simple de la pression en fonction du volume $P = f(V)$



1.7. Température :

1.7.1. Notion de température : La température, notée T, est une grandeur macroscopique qui mesure le degré de chaleur d'un système. Du point de vue microscopique, elle représente l'agitation « mouvement » des molécules, des atomes dans le système considéré.

1.7.2. Echelle de température :

1. Echelle linéaire : C'est l'échelle centésimale appelé aussi degré Celsius, notée °C, dont les points de repère sont 0 et 100 correspondants respectivement à la température de fusion et d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique.

2. Echelle Fahrenheit : Notée °F, sur cette échelle la température de fusion et ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique est respectivement 32°F et 212 °F. La relation entre l'échelle Celsius et Fahrenheit est donnée par la l'expression :

$$T (^{\circ}\text{F}) = 32 + 1.8 T (^{\circ}\text{C}).$$

3. Echelle Kelvin : C'est l'échelle universelle appelé aussi le degré absolue, notée K, « unité SI de température ». La relation entre l'échelle Kelvin et l'échelle Celsius est donnée par la relation : $T (\text{K}) = T (^{\circ}\text{C}) + 273.15$.

4. Echelle Rankine (R) : échelle absolue utilisée dans les pays anglo-saxons

$$T(\text{R})= T (^{\circ}\text{F}) + 459,67$$

1.7.3. Le principe zéro de la thermodynamique :

« Lorsque deux systèmes ou deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième, ils sont en équilibre entre eux ».

