

I-1) Objet de la thermodynamique:

La thermodynamique (du grec Thermos = chaud et dunamis = puissance) a pour objet principal d'étudier l'évolution et les échanges d'énergie qui accompagnent la transformation de la matière (qu'elle soit physique ou chimique). Elle repose sur deux (02) notions : l'énergie et l'entropie introduite à l'aide de trois (03) principes. Ses équations mathématiques trouvent un large domaine d'applications: elle est utilisée par le chimiste, le génie chimiste, le physicien, le biologiste, le médecin...etc. La thermodynamique est envisagée d'un point de vue macroscopique (les variables caractérisant les corps étudiés sont : la température, la pression, le volume etc...). Elle est indépendante de toute interprétation microscopique c à d de toute hypothèse ou model concernant la structure de la matière; dans ce cas on parle de la thermodynamique statistique.

I-2) Définitions de base

I-2-1) Notion de système

En thermodynamique, l'objet étudié est appelé « système ». Par définition, un système est une partie de l'univers, de masse déterminée et délimitée dans l'espace par une surface réelle ou fictive, au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée. Le reste de l'univers constitue le milieu extérieur.



Un système peut être ouvert, fermé ou isolé.

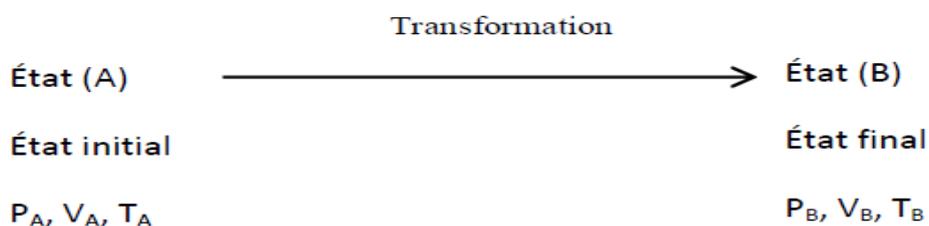
a) **Système ouvert**: il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

b) **Système fermé**: il peut échanger uniquement de l'énergie avec l'extérieur.

c) **Système isolé** : un système isolé ne peut échanger avec l'extérieur ni matière, ni énergie.

I-2-2) Etat d'un système

Une transformation correspond au passage d'un système d'un état dit « initial » vers un autre état dit « final ». 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.



Une variable d'état est toujours une grandeur physique scalaire. Il s'agit soit de :

a) **Variables extensives** : elles sont proportionnelles à la quantité de la matière. Elles sont additives et multiplicatives exp: la masse, le volume.

b) **Variables intensives**: elles sont indépendantes de la quantité de la matière exp: la température, la concentration, la masse volumique.

I-2-3) Etat d'équilibre 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.

NB : l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre.

I-2-4) Notion de fonction d'état

On appelle fonction d'état, toute grandeur **F** dont la valeur est fixée par ses variables d'état (**x**, **y**, **z**...) et dont la variation dépend uniquement de son état initial et son état final, c à d elle est indépendante du chemin suivi au cours de son évolution. Exemple: l'énergie potentielle.

I-2-5) Les différents types de transformation

Transformation réversible: une transformation est dite réversible lorsqu'elle peut être effectuée dans un sens et dans le sens opposé. Dans ce cas, le système passe infiniment lentement de son état initial à son état final par l'intermédiaire d'une succession d'états d'équilibre qui diffèrent infiniment peu entre eux (c à d : entre 2 états d'équilibre les variables d'état ne changent que de quantités infinitésimales). La transformation réversible est une transformation lente et idéale (exemple ébullition de l'eau).

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 (exemple : l'explosion).

I-3) Notions de travail et de chaleur

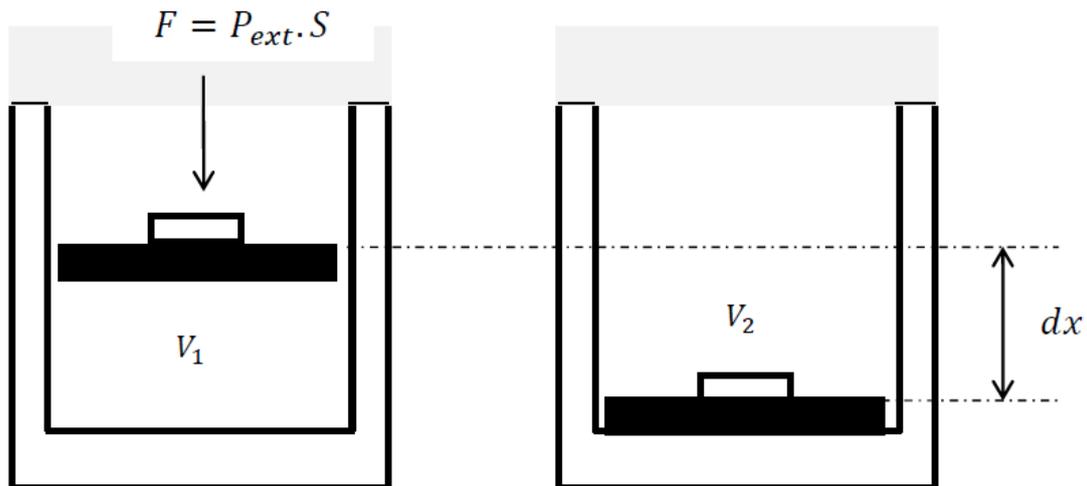
Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous différentes formes. Dans ce cours, seuls les échanges sous forme de chaleur et de travail mécanique seront pris en considération.

I-3-1) Travail mécanique W (travail des forces de pression)

Le travail mécanique résulte d'une variation du volume due aux forces de pression qui s'exercent sur le système.

Considérons un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston. Appliquons une force de pression sur le piston.

a) Supposons que le piston subit un déplacement **dx** tel que le volume du gaz diminue (le gaz subit une compression) :



Compression ($dV < 0$)

Le travail reçu par le système est donné par :

$$dW = F \cdot dx = P_{ext} \cdot S \cdot dx = P_{ext} dV$$

Par convention le travail reçu $W > 0$, et pour une compression $dV < 0$,

d'où le signe (-) et $dW = -P_{ext} dV$

I-3-2) Notion de chaleur (Q)

Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique. Dans ce cas, la quantité de chaleur notée « Q » échangée est proportionnelle à l'écart de température provoqué (ΔT) et à sa masse (m). La quantité de chaleur est exprimée par la relation:

$$dQ = m \cdot c \cdot dT \Rightarrow Q = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot c \cdot dT$$

1.3.3 L'énergie interne U

Tout système est caractérisé par une énergie interne notée « U », constituée de l'ensemble de toutes les énergies stockées dans la matière sous ses différentes formes. (\sum Energies cinétiques+ \sum Energies potentiels). Il est pratiquement impossible de déterminer la valeur de U , mais nous pouvons calculer sa variation au cours d'une transformation :

1.4 Enoncée du premier principe de la thermodynamique :

Le principe de la thermodynamique peut prendre plusieurs formes :

- 1) « L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite » (le premier principe est le principe de la conservation de l'énergie).
- 2) « L'énergie d'un système isolé est constante ».
- 3) « Au cours d'une transformation d'un système, la variation de l'énergie totale est égale à la somme de toutes les quantités d'énergies échangées avec le milieu extérieur :

$$\Delta U = Q + W$$

Donc, pour un système isolé $\Delta U = 0$: (U reste constante).

La fonction enthalpie H

On définit une fonction d'état appelée « enthalpie » notée « H » tel que : $H = U + PV$

Applications du premier principe

Transformation isochore

Dans ce cas : $W = 0$ et $\Delta U = Q_V$

$$\text{si } C_V = \text{cste: } \Delta U = Q_V = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = Q_P = nC_P(T_2 - T_1)$$

Transformation isobare

On a : $\Delta U = Q_P + W$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \implies W = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = Q_V$$

$$H = nC_P(T_2 - T_1)$$

Transformation isotherme

Dans ce cas : $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$

$$\text{Or : } Q + W = \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

Pour une transformation isotherme, le travail est exprimé par l'équation

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{d'où : } Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Transformation adiabatique

Rappelons qu'une transformation adiabatique obéit à la loi de Laplace

$$PV^\gamma = cste \quad \text{avec } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$TV^{\gamma-1} = cste \quad TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste$$

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} \quad \Delta U = W = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$$