

## GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE

### 1- Objectifs de la thermodynamique :

La thermodynamique est la science dont le but premier est de décrire les états d'équilibre d'un système macroscopique. La thermodynamique repose sur deux notions, l'énergie et l'entropie, introduites à l'aide de deux principes qui sont des affirmations déduites de l'expérience.

#### 1.1- Premier principe –

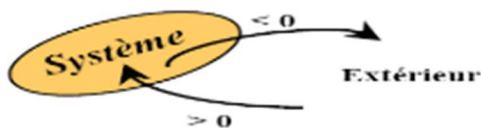
Etudier les transferts d'énergie, chaleur (Q) et travail (W), au cours des réactions chimiques. - Déterminer Q et W dans des conditions données.

#### 1.2- Deuxième principe - Prévoir l'évolution d'une transformation de la matière.

N.B. Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre que ses conséquences sont toujours vérifiées.

### 2- Notion de système en thermodynamique :

Pour décrire thermodynamiquement un système, il faut à la fois :



- Définir le système en délimitant ses frontières par rapport au milieu extérieur.
- Déterminer l'état du système défini par ses variables.

Le système est défini comme une partie de matière (de masse donnée) délimitée par rapport au milieu extérieur.

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

#### 2.1- Système fermé : aucun échange de matière avec l'extérieur, échange d'énergie possible.

#### 2.2- Système isolé (ni matière; ni énergie).

#### 2.3- Système ouvert : échange possible d'énergie et de matière avec l'extérieur.

Exemples:

Récipient isotherme fermé: système isolé.

Radiateur: système fermé.

Casserole d'eau bouillante: système ouvert.

#### 2.4- Convention de signe :

- l'énergie reçue par le système est **positive**
- l'énergie fournie par le système est **négative**

#### 2.5- Etat d'un système :

Un système est caractérisé par des variables d'état : P, V, T, nombre de moles n, densité d, etc...

- variables extensives : proportionnelles à la quantité de matière (V,m, énergies .....)
- variables intensives. : Indépendante de la quantité de matière ( P,T,d)

--Etat d'équilibre thermodynamique de système. (Les variables d'état sont invariables (constantes) en tout point du système)

#### Définitions :

- Deux systèmes sont en équilibre thermique quand leur température est identique.
- Deux systèmes sont en équilibre mécanique quand leur pression est identique.
- Deux systèmes sont en équilibre chimique quand leur potentiel chimique est identique.

#### NOTIONS FONDAMENTALES

Un système est en équilibre thermodynamique quand il est la fois en équilibre thermique, Mécanique et chimique.

#### 2.6- Transformation d'un 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 modifiées. 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).



Transformation isotherme : se fait à  $T = \text{cte}$  "

Transformation isobare : se fait à  $P = \text{cte}$  "

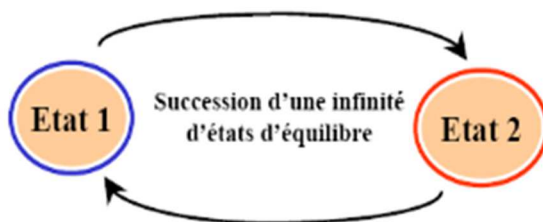
Transformation isochore : se fait à  $V = \text{cte}$  "

Transformation adiabatique : sans échange de chaleur.

#### 2.6.1- Transformation réversible :

Le système est à l'équilibre à tout instant du processus. Elle s'effectue d'une manière suffisamment lente pour qu'à chaque instant on connaisse l'état du système.

Une transformation est réversible si elle est réalisable en sens inverse.



#### 2.6.2- Transformation irréversible :

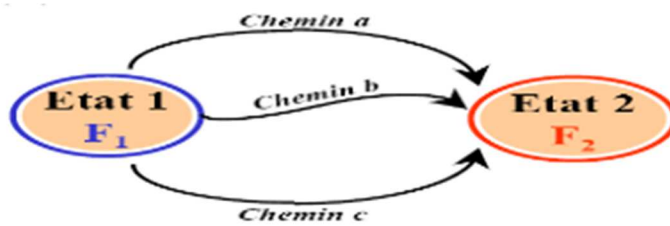
Transformation spontanée, naturelle. On ne peut pas l'arrêter, ni l'inverser.

#### 2.7. Fonction d'état.

Fonction F dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi. Exemple : P, V, T ...

a)-F = F état final – F état initial

b)-F = F<sub>2</sub> – F<sub>1</sub> quel que soit le chemin suivi : (a, b, ou c.)



## Gaz parfaits et Thermodynamique

### 1.) Notion de thermodynamique

#### a. Définition

Un système thermodynamique est une partie de l'univers que l'on sépare du reste de l'univers (appelé milieu extérieur)

Système thermodynamique ouvert : peut échanger de la matière avec le milieu extérieur

Système thermodynamique fermé : ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur

Système thermodynamique isolé : ne peut pas échanger de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur

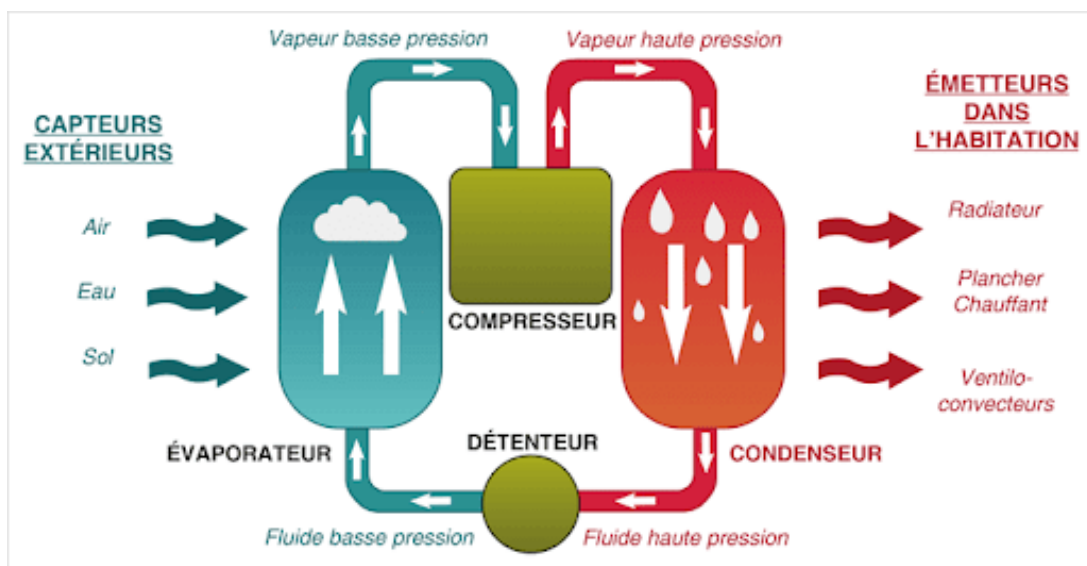
#### b. Energie d'un système thermodynamique.

L'énergie d'un système thermodynamique est définie par :  $E = E_C + E_p + U$  (unité en Joule)

$E_C$  : énergie cinétique

$E_p$  : énergie potentielle

$U$  : énergie interne (agitation et distances des molécules)



### c. Variables d'état

Pour décrire un système thermodynamique on peut utiliser les grandeurs suivantes :  
pression, volume, quantité de matière, température absolue

### d. Les transformations en thermodynamique

- pression constante : transformation isobare
- volume constant : transformation isochore
- température constante : transformation isotherme

### e. Les états de la matière

La matière existe principalement sous 3 états : solide, liquide, gaz

## 2) Modèle du gaz parfait

### a. Masse volumique

La masse volumique est liée à la densité de matière (ou distance entre molécules)

$$\rho = m/V$$

(unité en kg.m<sup>-3</sup>)

### b. Température

La température rend compte de l'agitation entre molécules (énergie cinétique)

$$T = \theta + 273,15 \text{ unité K}$$

### c. Pression

La pression mesure l'intensité des chocs moléculaires sur une surface S.  $P = F/S$

(unité pascal Pa)

### d. Loi de Boyle-Mariotte

Pour un gaz parfait, lors d'une transformation isotherme :  $PV = \text{constante}$

### e. Equation des gaz parfaits :

Pour un gaz parfait :  $PV = nRT$

### f. Limites de validité du modèle

Le modèle des gaz parfaits réalise les hypothèses suivantes :

- le volume d'une molécule de gaz est négligeable devant le volume total occupé par le gaz
- l'énergie d'interaction entre molécules d'un gaz est négligeable devant l'énergie cinétique totale

Un gaz réel a les propriétés suivantes : occupe un volume minimal, a une température minimale, a une pression maximale

Le modèle des gaz parfait n'est pas utilisable pour les cas suivants :

- hautes pressions,
- faibles volumes,
- basses températures

### 3). Premier principe de la thermodynamique

#### a. Définition

$$\Delta E = \Delta U = W + Q$$

$\Delta E$  : variation d'énergie (unité en Joule)

$W$  : travail mécanique (unité en Joule)

$Q$  : transfert thermique (unité en Joule)

#### b. Travail

Le travail  $W$  est lié à la variation du volume d'un système thermodynamique (exemple le piston d'un moteur)

#### c. Transfert thermique

Le transfert thermique est une grandeur algébrique :

-  $Q > 0$  lorsque le système reçoit de l'énergie

-  $Q < 0$  lorsque le système perd de l'énergie

#### -Cas des systèmes incompressibles

##### a. Définition

Un système thermodynamique est dit incompressible lorsque son volume ne varie pas ; on considère que cela est le cas si la masse volumique est constante.

Pour un système incompressible  $\Delta U = Q$  et  $W = 0$

##### b. Variation de l'énergie interne sans changement d'état

$$\Delta U = Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad \text{unité en ( J )}$$

##### c. Variation de l'énergie interne avec changement d'état

$$\Delta U = Q = m \cdot L \quad \text{unité en ( J )}$$

### 4) Le deuxième principe de la thermodynamique :

(Egalement connu sous le nom de **deuxième loi de la thermodynamique** ou **principe de Carnot**) établit l'irréversibilité des phénomènes physiques, en particulier lors des échanges thermiques.

#### 4.1. Énoncé du principe

A tout système thermodynamique ( $\Sigma$ ), on peut associer une fonction, appelée entropie, notée  $S$  :

-  $S$  est une fonction d'état (à l'équilibre thermodynamique,  $S$  ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'états).

-  $S$  est une grandeur extensive.

- Au cours d'une transformation d'un système ( $\Sigma$ ) fermé d'un état initial **I** à un état final **F**, la variation de son entropie est :  $\Delta S = S_{\text{écha}} + S_{\text{créée}}$ . — L'entropie d'échange  $S_{\text{écha}}$  s'exprime :

$$S_{\text{écha}} = \int \frac{\delta Q}{T_s} \quad \text{où } T_s \text{ est la température de la}$$

surface du système traversé par le transfert thermique.

— L'entropie créée **S créée** représente la création d'entropie due au caractère irréversible :

**Transformation irréversible : S créée > 0 Transformation réversible : S créée = 0**

#### 4.2 Second Principe Conséquences :

L'entropie d'un système fermé et isolé ne peut qu'augmenter sans échange avec l'extérieur : c'est une grandeur non conservative.

- S définit sans ambiguïté le sens d'écoulement du temps.
- Au cours de l'évolution d'un système ( $\Sigma$ ) fermé et calorifugé d'un état initial I à un état final F, l'entropie ne peut qu'augmenter :  $\Delta S = S_F - S_I = S_{\text{créée}} \geq 0$ .
- Cas d'un système fermé et calorifugé subissant une transformation réversible :

Lors d'une transformation réversible d'un système fermé et calorifugé  $\Delta S = 0$

#### 5) Le troisième principe de la thermodynamique, :

Appelé encore le théorème de Nernst, du nom du Prix Nobel qui l'a découvert en 1906, s'énonce de la façon suivante : "**L'entropie d'un système quelconque peut toujours être prise égale à zéro à la température du zéro absolu**".

Nota : L'entropie **caractérise l'aptitude de l'énergie contenue dans un système à fournir du travail, ou plutôt son incapacité à le faire** : plus cette grandeur est élevée, plus l'énergie est dispersée, et donc moins utilisable (pour produire des effets mécaniques organisés

#### 5.1 Notion de désordre - Troisième principe de la thermodynamique

Le second principe permet de calculer uniquement des variations d'entropie. Afin de fixer une origine sur l'échelle d'entropie, on a donc besoin d'un troisième principe pour calculer la valeur de l'entropie d'un système :

L'entropie d'un corps pur tend vers zéro quand la température de ce corps tend vers zéro Kelvin.

#### 5.2. Signification physique de l'entropie :

L'entropie d'un système mesure en fait l'état de désordre moléculaire de ce système : elle est liée pour un état macroscopique du système, au nombre d'états microscopiques accessibles correspondant.

Plus l'entropie du système augmente, plus le désordre moléculaire du système augmente, plus d'agitation moléculaire.

On évoque aussi deux autres principes :

- Quatrième principe de la thermodynamique, appelé théorie d'Onsager : il existe une relation linéaire entre les courants volumiques et les forces thermodynamiques.
- Principe zéro de la thermodynamique : la température est une grandeur repérable .

Fin