Chapitre I : Généralités sur la thermodynamique

Thermos : chaleur,
Dynamique : mouvement.

La thermodynamique est une branche récente de la physique, née au début du XIXème siècle. Son objet est l'étude des rapports entre la chaleur et le mouvement, ou plus précisément, entre la chaleur et le travail.

Les premières études de la thermodynamique étaient consacrées au fonctionnement des machines à vapeur, moyen de production de travail aux dépens de la chaleur.

I. Définitions et propriétés de systèmes thermodynamiques :

I.1. Système :

Un système thermodynamique est un corps (ou un ensemble de corps) étudié(s). Ce qui n'appartient pas au système est appelé milieu extérieur.

L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'univers.

On distingue trois types de systèmes

- Un système ***ouvert*** : échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Exemple : Un être vivant (homme, arbre..), une bougie allumée.

- Un système ***fermé*** : échange de l'énergie et pas de matière avec le milieu extérieur.

Exemple : une bouteille fermée de limonade.

- Un système ***isolé :*** n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

Exemple : De l'eau chaude dans un thermos,

Système ouvert	Système fermé	Système isolé

I.2. Variables d'état (ou grandeur d'état)

- **Variables intensives :** Elles sont indépendantes de la quantité de la matière du système. Ces variables sont non additives. Ex : pression, température, fraction molaire, ...etc.
- **Variables extensives :** Elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système. Ce sont des variables additives. Ex : masse, volume ...etc.

Exemple : gaz (m, V, T) + gaz (m, V, T) donne→ gaz (2m, 2V, T).

La réunion de deux gaz de même nature, de même masse, de même volume et de même température donne un système de masse et de volume doublés.

Remarque :

Le rapport $\frac{V_{ext}}{V_{ext}} = V_{int}$, exemple : $M_V = \frac{m}{V}$.

Le produit $V_{ext} \times V_{int} = V_{ext}$, exemple : volume × pression = énergie.

I.3. Fonction d'état

C'est une grandeur extensive qui ne dépend que des variables d'état.

Exemple : V = nRT/p.

Le volume d'un gaz parfait est une fonction d'état des variables d'état p, T et n.

La variation d'une fonction d'état dépend que de *l'état initial* et de *l'état final* et non de la manière à atteindre l'état final.

Exemple : $\Delta V = V_{final} - V_{initial}$. Sans prendre en considération la manière à avoir changer le volume.

I.4. Etat d'équilibre :

Un système est en équilibre thermodynamique lorsqu'il n'existe plus de *variation des paramètres d'état* et lorsqu'il n'existe aucun *transfert de matière* ou *d'énergie* avec le milieu extérieur.

I.5. Transformation d'un système :

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état d'équilibre initiale à un état d'équilibre final (*variation des paramètres d'état*).

a. Transformation **réversible** : c'est est une transformation qui se produit par une suite d'état d'équilibre infiniment voisins et qui peut se décrire dans les deux sens.

Exemple : chauffage progressif d'un système, puis son refroidissement progressif.

b. Transformation **irréversible** : c'est une transformation qui ne passe pas par une suite d'états d'équilibres. Ce sont des transformations *rapides* et *brutales* hors équilibre.

Exemple *:* une explosion.

c. Transformation **usuelles** :

- Transformation **isochore** (**à volume** constant).
- Transformation **isobare** (**à pression** constante).
- Transformation **isotherme** (**à température** constante).
- Transformation adiabatique (sans échange de chaleur **Q=o**).

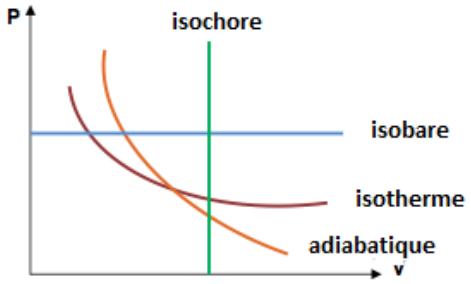

Diagramme de Clapeyron

d. Transformation **cycliques** : c'est une suite de transformations où les variables d'état à l'état final du système sont identiques aux variables d'état à l'état initial.

II. Propriétés des gaz :

II.1 La pression :

La pression est définie comme étant la force F exercée par un fluide sur un élément de surface.
La pression d'un gaz est due aux chocs des molécules ou des atomes sur la paroi du récipient contenant le gaz.

Unités de pression :

1 Pa (pascal, unité SI) = 1 N/m^2.
1 atm= 1,01325 10^5 Pa
1 atm= 1,01325 bar
1 atm = 760 mmHg = 760 torr

II.2 Loi des gaz

a. Loi de Boyle-Mariotte :

A température constante, on a : $p \cdot V = constante$.

b. Loi de Gay-Lussac :

A pression constante, on a : $\frac{V}{T} = constante$.

c. Loi de Charles :

A volume constant, on a : $\frac{p}{T} = constante$.

d. Loi d'Avogadro-Ampère :

A une pression et température constantes, on a : $\frac{V}{n}$ = constante.

II.3 Equation d'état des gaz parfaits :

Les gaz qui obéissent aux lois précédents sont dit « parfaits ». La combinaison de ces lois donne :

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot T} = \text{constante} = R$$

R est appelée « constante des gaz parfaits » ; $R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1}.mol^{-1} = 0{,}082\ L \cdot atm \cdot K^{-1}.mol^{-1}$.

II.4 Validité de la loi des gaz parfaits :

Le gaz parfait est un modèle théorique basé sur les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules (molécules éloignées) ;
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles ;
- Les chocs entre les molécules ou contre les parois du récipient sont parfaitement élastiques.

II.5 Mélange des gaz parfaits

a. Pression partielle :

Soit un mélange de plusieurs gaz. On appelle pression partielle de l'un des gaz dans le mélange, la pression qu'il exercerait s'il était seul à occuper tout le volume ;

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

b. Loi de Dalton :

Un mélange de gaz parfaits est lui-même un gaz parfait.
La pression d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles :

$$p_T = \sum p_i$$

$$p_T = n_T \frac{RT}{V} \; ; \qquad \frac{p_i}{p_T} = \frac{n_i}{n_T} = \chi_i \; ; \qquad \chi_i : \text{fraction molaire du constituant i}$$

II.6 Equation d'état de Van Der Waals : gaz réel :

Dans un gaz réel, les interactions entre les molécules ne sont plus négligeables et les molécules se comportent comme des sphères de rayon r.

L'équation de Van Der Waals :

$$(p + \frac{n^2}{V^2} \cdot a) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot RT.$$

a et b : caractéristique du gaz.

$\frac{n^2}{V^2}\cdot a$: pression interne due aux forces d'interaction entre les molécules.

b : le covolume correspondant aux volumes des molécules n'étant pas ponctuels.

Quelques exemples des valeurs de a et b :

Gaz	a ($J\cdot m^3\cdot mol^{-2}$)	b ($m^3\cdot mol^{-1}$)
N_2	$130\cdot10^{-3}$	$38\cdot10^{-6}$
O_2	$138\cdot10^{-3}$	$31{,}8\cdot10^{-6}$
CO_2	$366\cdot10^{-3}$	$42{,}9\cdot10^{-6}$

Exercices d'application :

Exercice 1 :

Soit un gaz enfermé dans un récipient rigide à la pression de $9{,}5\cdot10^5$ Pa et sa température est de 20°C.

a. Quelle est la pression si la température passe à 40°C ?

b. Que vaut sa pression si la température passe à 0°C ?

c. Que devient la température si on double la pression?

Corrigé :

La Loi de Charles : $\frac{p}{T}$ = constante

On écrit : $\frac{p_i}{T_i} = \frac{p_f}{T_f}$, donc : $p_f = T_f\times\frac{p_i}{T_i}$ ou bien $T_f = p_f\frac{T_i}{P_i}$

a. : $p_f = (40 + 273)\,\frac{9{,}5\cdot10^5}{(20+273)} = 1{,}015\cdot10^6$ Pa.

b. : $p_f = (0 + 273)\,\frac{9{,}5\cdot10^5}{(20+273)} = 8{,}85\cdot10^5$ Pa.

c. $T_f = p_f\frac{T_i}{P_i} = 2p_i\frac{T_i}{P_i} = 2T_i$, $T_f = 2\times(273+20) = 586$ K = 313°C.

Exercice 2 :

L'air peut être considéré comme un gaz parfait formé par le mélange de 20% d'oxygène et 80% d'azote (% molaire).

a. Calculer la masse d'air qu'occupe un volume de 30 litres sous une pression de 250 kPa à 300K.

b. Calculer les pressions partielles dans les conditions (a).

c. Calculer la masse molaire de l'air.

d. Calculer la masse volumique de l'air dans les conditions normale (1 atm, 0°C).

Corrigé :

a. La masse d'air :

$pV = nRT = (\sum n_i)RT$, donc $(\sum n_i) = \frac{pV}{RT}$

$(\sum n_i) = \frac{250\times30}{8{,}314\times300} = 3$ mol.

$\chi_{N2} = 80\% = 0{,}8 = \frac{n_{N2}}{\sum n_i}$, $n_{N2} = \chi_{N2}(\sum n_i) = 0{,}8\times3$; $n_{N2} = 2{,}4$ mol.

$\chi_{O2} = 20\% = 0{,}2 = \frac{n_{O2}}{\sum n_i}$, $n_{O2} = \chi_{O2}(\sum n_i) = 0{,}2\times3$; $n_{N2} = 0{,}6$ mol.

Masse d'air : $m_{air} = m_{N2} + m_{O2} = M_{N2}\times n_{N2} + M_{O2}\times n_{O2}$

$m_{air} = 28\times0{,}4 + 32\times0{,}6 = 86{,}4$ g.

b. Les pressions partielles :

$p_{N2} = \chi_{N2}\times p_{air} = 0{,}8\times250 = 200$ kPa.

$p_{O2} = \chi_{O2}\times p_{air} = 0{,}2\times250 = 50$ kPa.

c. La masse molaire de l'air :

$M_{air} = \chi_{O2}\times M_{O2} + \chi_{N2}\times M_{N2} = 0{,}2\times32 + 0{,}8\times28 = 28{,}8$g/mol.

d. La masse volumique de l'air :

$\rho_{air} = \frac{28{,}8}{22{,}4} = 1{,}29$ g/L.