
CHAPITRE 1 : LES NOTIONS DE BASE DE LA THERMODYNAMIQUE

Dans ce chapitre, sont regroupés les langages et les outils utiles pour aborder efficacement la thermodynamique.

- Les langages : comprend les définitions des termes.
- Les outils : recouvrent les définitions des paramètres qui sont mis en œuvre pour déterminer l'état d'un système.

I. DEFINITIONS

I.1. Système et milieu extérieur

Le système est une partie d'espace qui est limitée par une surface réelle ou fictive à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie (sous forme de travail ou de chaleur) et /ou de matière avec le milieu extérieur.

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

Un système prend différents noms suivant la nature des échanges effectués avec le milieu extérieur.

- *Un système isolé* : un système est dit isolé lorsqu'il n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.
- *Un système ouvert* : c'est un système qui peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.
- *Un système fermé* : c'est un système qui peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

Exemple :

- × L'univers est un système isolé.
- × Les êtres vivants sont des systèmes ouverts.
- × Un système ouvert peut garder une masse constante.

I.2. Conventions de signe

Les échanges W et Q , algébriques, sont toujours évalués du point de vue du système par rapport à « l'extérieur ». Les mêmes échanges, du point de vue de l'extérieur, seraient de signe contraire.

Les échanges reçus par le système de la part de l'extérieur sont positifs, les échanges fournis par le système à l'extérieur sont négatifs

1.3. Phase d'un système

Toute partie homogène d'un système constitue une phase

- Un système monophasé ne comporte qu'une phase.
- Un mélange de gaz constitue un système monophasé.
- Un système polyphasé comporte plusieurs phases et constitue un système hétérogène.

1.4. Variables d'état, équation d'état, fonctions d'état

1.4.1. Variables d'état

Les variables d'état sont les variables qui définissent, à un instant donné, l'état macroscopique d'un système.

Exemple : La masse, la quantité de matière, le volume, la pression, la température, la charge électrique, etc.

Le choix de ces variables est fonction du problème étudié.

On distingue:

1.4.2. Variables d'état extensives

Dans une phase, les variables d'état proportionnelles à la quantité de matière sont des variables extensives.

Exemple : La masse, le volume, la charge électrique etc.

Ce sont des grandeurs additives.

1.4.3. Variables d'état intensives

Dans une phase, les variables d'état qui ne sont pas proportionnelles à la quantité de matière sont des variables intensives.

Exemple : La température, la pression, la masse volumique etc.

1.4.4. Équations d'état

Certaines variables d'état (P,T,V,..) peuvent être liées entre elles par une relation appelée équation d'état. Le système est alors défini par l'ensemble des variables d'état indépendantes.

- ☞ L'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$;
- ☞ L'équation de Van der Waals relative à n moles de gaz :

$$(p + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT \text{ ou } a \text{ et } b \text{ sont des constantes qui caractérisent le gaz}$$

1.4.5. Fonctions d'état

Une fonction d'état est une fonction d'une ou plusieurs variables d'états indépendantes.

Exemple : L'énergie, l'enthalpie, l'entropie.

Une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et l'état final (elle ne dépend pas de chemin suivi).

Mathématiquement les fonctions d'état ont les mêmes propriétés que les variables d'état : le volume d'un gaz est une fonction de la pression et de la température.

1.5. Variance

La variance est le nombre des paramètres intensifs nécessaire et suffisant pour déterminer l'état d'un système en équilibre. Autrement dit, c'est le nombre de facteur d'équilibre que l'on peut choisir de manière arbitraire pour réaliser un état d'équilibre de la classe considérée.

La variance d'un système thermodynamique est donnée par la règle de Gibbs :

$$V = C + 2 - \varphi,$$

avec:

- V: Variance du système.
- C : Nombre de constituants du système.
- φ : Nombre de phases du système.

Exemple :

Soit un mélange de trois gaz parfaits. Ce mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait de masse molaire M.

C = 3 et $\varphi = 1$. La variance est V = 2.

Nous pouvons fixer deux variables d'état arbitrairement. Par exemple la pression P et la température T

II. ÉTATS D'ÉQUILIBRE

Un système est en équilibre thermodynamique (macroscopique) :

- lorsque les variables d'état ne varient plus en fonction de temps
- lorsqu'il n'existe plus aucun échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur.

➤ *équilibre thermique*

La température de chaque partie du système est uniforme.

➤ *Équilibre mécanique*

Les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles.

III. ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME

III.1. Définition

Le système subit une transformation s'il passe d'un état A à un état B.

Pour passer de l'état A à l'état B, il y a en général plusieurs transformations possibles, il peut y avoir ou non du transfert (d'énergie ou de matière) avec l'extérieur.

III.2. Cycle thermodynamique

Lorsque le système décrit une suite de transformations au bout desquelles il revient à son état initial, on dit qu'il a décrit un cycle. Toutes les variables et les fonctions d'état ont donc même valeur dans l'état initial et dans l'état final.

III.3. Transformation quasi statique

Il s'agit d'une transformation suffisamment lente pour que le système passe d'un état initial à état final par une suite continue d'état d'équilibre infiniment voisin.

III.4. Transformation réversible

C'est une transformation qui se fait lentement en passant par une infinité d'états d'équilibre intermédiaires voisins sans aucun phénomène dissipatif (pas de frottements solide, d'inélasticité, de viscosité, d'effet Joule . . .) et on a toujours équilibre entre le système et le milieu extérieur $P_{\text{extérieur}} = P_{\text{système}}$

III.5. Transformation irréversible

Toute transformation non réversible est irréversible. Elles se font brusquement donc non quasi-statiques.

Les transformations réelles sont généralement irréversibles, l'une des principales causes d'irréversibilité est la présence de frottements qui dégradent l'énergie sous forme de chaleur.

III.6. Transformations particulières

III.6.1. Transformation adiabatique

La transformation d'un système est adiabatique si elle s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. Le système est thermiquement isolé.

III.6.2. Transformation isotherme

La transformation d'un système est isotherme si elle s'effectue à température constante.

III.6.3. Transformation isobare

La transformation d'un système est isobare si elle s'effectue à pression constante.

III.6.4. Transformation isochore

La transformation d'un système est isochore si elle s'effectue à volume constant.

IV. UNITÉS

IV.1. Unités fondamentales

Les unités fondamentales sont au nombre de sept. Elles sont présentées dans le tableau suivant :

<i>Grandeur</i>	<i>Unité</i>	<i>Symbole</i>	<i>Dimension</i>
Masse	kilogramme	Kg	M
longueur	mètre	M	L
Température	kelvin	°K	Θ
Temps	seconde	S	T
Quantité de matière	mole	Mol	N
Intensité électrique	ampère	A	I
Intensité lumineuse	Candela	Cd	J

IV.2. Unités dérivées

A l'aide des unités fondamentales on construit les **unités dérivées** et les **unités multiples**:

Toutes les unités thermodynamiques du Système International dérivent des unités fondamentales : la longueur (le mètre m), la masse (le kilogramme kg), le temps (la seconde, la quantité de matière (mol) et la température (le kelvin K).

IV.2.1. Unités de température

- Le **degré Celsius** (°C) tel que : Degrés kelvin = degrés Celsius + 273,15
- Le **degré Fahrenheit** chez les anglo-saxons : Degrés Fahrenheit = 9/5 degrés Celsius + 32

IV.2.2. Unités de volume

Un volume est une portion de l'espace à trois dimensions. Son unité est donc le **mètre cube** (m^3). On utilise très souvent ses sous-multiples comme le **litre** (dm^3) ou le **millilitre** (cm^3).

IV.2.3. Unités de force

Une force est une grandeur définissant l'action d'un corps sur un autre.

- Dimension : **M.L.T⁻²**
- Unité SI : **Le newton (N)**

Elle est aussi définie comme l'action d'une masse de 1 kg soumise à une accélération de 1m.s^{-2} ($\text{N} = \text{kg.m.s}^{-2}$)

IV.2.4. Unités de masse

L'unité fondamentale est le **kilogramme (kg)**. Le **gramme** ($= 10^{-3} \text{ kg}$) est très souvent utilisé.

IV.2.5. Unités de pression

La pression est une force par unité de surface

- Dimension : $\mathbf{M.L^{-1}.T^{-2}}$ (force/surface ou énergie/volume)
- L'unité légale de pression : **le pascal (Pa)**. $\mathbf{1 Pa = 1 N.m^{-2}}$.

On utilise couramment :

- le bar (symbole : bar) : $\mathbf{1 bar = 10^5 Pa}$.
- L'atmosphère (symbole : atm) : $\mathbf{1 atm = 1,013.10^5 Pa}$.

On utilise aussi parfois le millimètre (ou le centimètre) de mercure (mmHg): $\mathbf{760mmHg=1atm}$.

IV.2.6. Unités d'énergie

Une énergie est le travail d'une force d'un newton dont le point d'application se déplace d'un mètre.

- Dimension : $\mathbf{M.L^2.T^{-2}}$ (force×déplacement)
- L'unité c'est le **Joule (J = N.m)**.

Il existe d'autres unités d'énergie de plus en plus rarement utilisées :

La **calorie**, quantité de chaleur à fournir à 1 g d'eau pour élever sa température de 14,5 à 15,5°C, sous la pression atmosphérique normale ($\mathbf{1 cal = 4,1855 J}$)

Application 1

Enoncé :

La viscosité dynamique d'un fluide est exprimée par la formule de Newton : $\mu = \frac{F.Z}{S.U}$

Dans cette expression, F représente la force de glissement, S la surface de glissement, U la vitesse de glissement et Z la distance entre deux couches de fluides.

Déterminer les dimensions de la viscosité et son unité dans le système international.

Solution :

La viscosité $\mu = \frac{F.Z}{S.U}$

Avec :

F : force de glissement $\rightarrow [M][L][T]^{-2}$

Z : distance $\rightarrow [L]$

S : surface $\rightarrow [L]^2$

U : vitesse $\rightarrow [L][T]^{-1}$

D'où la dimension de $\mu \rightarrow [M][L]^{-1}[T]^{-1}$

On déduit l'unité de la viscosité $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

Application 2

Enoncé :

Déterminer les dimensions et l'unité dans le système international de :

1) La constante de Boltzmann $K_B = \frac{2Ec}{3T}$

2) la constante des gaz parfaits $R = \frac{PV}{nT}$ Avec :

E_C : l'énergie cinétique

T : la température

P : la pression

V : le volume

n : le nombre de mole

Solution :

1) **La constante de Boltzmann** $K_B = \frac{2Ec}{3T}$

Or $Ec = \frac{1}{2} mV^2$

$Ec = [M][L]^2 \cdot [T]^{-2}$ le joule

D'où $K_B = [M][L]^2 \cdot [T]^{-2} \cdot [K]^{-1}$ l'unité de K_B est $J \cdot K^{-1}$

2) **la constante des gaz parfaits** $R = \frac{PV}{nT}$

Or $P = \frac{F}{S} \rightarrow F : [M][L][T]^{-2}$

D'où $P : [M][L][T]^{-2} \cdot [L]^{-2} \rightarrow P : [M][L]^{-1} \cdot [T]^{-2}$

$R : \frac{[M][L]^{-1} \cdot [T]^{-2} \cdot [L]^3}{[N][\theta]} = [M][L]^2 [T]^{-2} \cdot [N]^{-1} \cdot [\theta]^{-1}$ L'unité de R est $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

V. PRINCIPE ZERO DE LA THERMODYNAMIQUE

V.1. *Equilibre thermique*

Si deux corps A et B initialement isolé et en équilibre dont l'un est « chaud » et l'autre est « froid », ils vont atteindre un nouvel état d'équilibre et les deux corps finissent par donner la même « sensation de chaleur ». On dit qu'ils sont en équilibre thermique.

Cette « sensation de chaleur » qui doit être la même pour les corps en équilibre thermique est appelée température.

V.2. *Enoncé du principe zéro de a thermodynamique*

Le principe zéro de la thermodynamique s'énonce ainsi :

« Deux corps en équilibre avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux. »

V.3. *Echelles de la température*

Echelle absolue: C'est l'échelle de référence pour le système S.I. Elle est définie à partir des propriétés du gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro.

La température T s'exprime en Kelvin (K).

Echelle Celsius: se déduit de l'échelle absolue par une simple translation (seul l'origine change) $T (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273$.

Le degré Celsius a comme point zéro la température de la glace fondante et son point 100°C la température de l'ébullition de l'eau pure