

Thermodynamique et diagrammes d'équilibre

Chapitre 01 : Thermodynamique

1.1. Définition

1.1.1. Thermodynamique

La thermodynamique (de therme chaleur et de dynamis mouvement) correspond à l'étude de la dynamique des systèmes thermomécaniques, c'est à dire à l'étude d'un système au cours de son évolution en fonction des échanges d'énergies m' mécaniques (travail) et thermiques (chaleur) avec le milieu extérieur au système.

La thermodynamique peut être développée selon deux approches :

Approche classique : Cette approche est macroscopique et repose sur la mesure d'un petit nombre de grandeurs (pression, température, volume, etc...) qui caractérisent les corps étudiés.

Approche statistique : Elle est basée sur une description microscopique de la matière et des phénomènes. Elle fait intervenir les constituants de la matière : atomes, molécules, ions, électrons,... ainsi que les lois fondamentales de la mécanique qui régissent les mouvements de ces particules.

Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux aspects, on distingue alors entre la thermodynamique classique ou statique.

a. Thermodynamique classique

Elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie. Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système. Le chemin suivi par la transformation du système peut jouer un rôle (la notion de réversibilité ou d'irréversibilité des transformations).

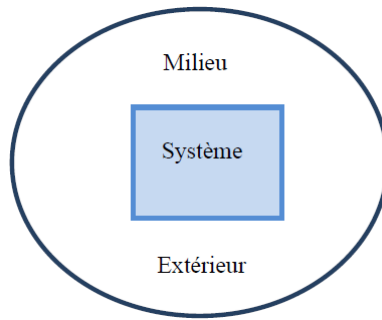
b. Thermodynamique statique

Elle cherche à expliquer l'origine et la signification des variables macroscopiques (P , T) et des notions de chaleurs, de travail et d'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire. Ainsi on explique les notions de température, de pression et de chaleur.

- La température définit le degré d'agitation des particules qui composent un système. Elle se mesure au moyen d'un thermomètre et est l'objet de la thermométrie.
- La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient.
- La chaleur est une forme ou un mode de transfert d'énergie entre deux systèmes.

1.2. Système thermodynamique

Un système est un corps ou ensemble de corps délimité par une frontière matérielle ou fictive qui le sépare du milieu extérieur. Les échanges d'énergie se font au travers de cette frontière (surface délimitant le système).



On distingue trois types de systèmes.

Système ouvert :

Un système est dit ouvert s'il peut se transformer en échangeant de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Système fermé :

Un système est dit fermé si son enveloppe interdit tout transfert ou échange de matière avec l'extérieur. La masse de ce système restera donc constante (pour des systèmes non réactifs évidemment). Les échanges d'énergie avec l'extérieur sont toutefois possibles.

Système isolé :

Un système isolé est un système dont les frontières empêchent tout échange d'énergie et de matière avec l'entourage.

Frontière adiabatique, frontière diatherme :

La frontière d'un système est dite adiabatique lorsqu'elle interdit les échanges de chaleur entre le système et le milieu extérieur, diatherme lorsqu'elle laisse passer la chaleur.

1.3. État d'un système thermodynamique

L'état d'un système est défini à l'aide d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées variables thermodynamiques ou variables d'état. La température, la pression, le volume et la quantité de matière sont les variables d'état les plus couramment nécessaires.

Un système est en état d'équilibre thermodynamique si les variables d'état du système ont des valeurs bien définies et constantes.

Les variables d'états peuvent être classées en deux catégories :

- Les variables **extensifs** qui sont proportionnels à la quantité de matière contenue dans le système (la masse, la longueur, le volume, l'énergie), à sa taille. Sa valeur pour le système total est la somme de ses valeurs pour chaque sous-système. Toute propriété extensive a une valeur unique caractéristique de l'état du système.
- Les variables **intensifs** qui ne dépendent pas de la quantité de matière contenue dans le système (pression, température, masse volumique . . .). Ce sont des grandeurs locales définies en chaque point du système. Si elle est la même pour deux sous-systèmes, alors elle est la même pour le système total.

Le nombre de variables intensives indépendantes nécessaires pour décrire un état d'équilibre est appelé la variance du système. Mais pour définir l'état extensif du système, il faut de plus préciser les valeurs d'une variable extensive de chacune des phases en présence. La règle de phase de Gibbs permettant de déterminer le nombre de variables d'état nécessaires pour caractériser l'état (intensif ou extensif) d'un système sera introduite plus tard.

1.3.1. Evolution ou transformation d'un système thermodynamique

Sous l'influence d'échanges ou transfert 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 initial (1) à un autre état d'équilibre final (2).

a. État de repos et état d'équilibre d'un système

Dans un système en état de repos, il n'y a pas d'échange d'énergie ni avec le milieu extérieur ni entre les différentes parties du système. Un état de repos n'est pas forcément un état d'équilibre. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que deux conditions soient satisfaites :

- il n'y a aucun échange d'énergie entre le système et l'extérieur ni entre les différentes parties du système ;
- le système est stable vis-à-vis des perturbations extérieures. C'est-à-dire que si le système évolue de l'état (1) vers l'état (2) sous l'influence d'une perturbation extérieure, il doit revenir dans l'état (1) dès que cette perturbation cesse.

Pour un système thermoélastique, cas particulier très courant, et dans la mesure où l'on peut négliger l'influence d'un champ extérieur comme le champ de pesanteur, l'état d'équilibre thermodynamique implique que les trois conditions suivantes soient satisfaites simultanément :

- l'équilibre thermique pour lequel la température T est la même en tout point du système ;
- l'équilibre mécanique pour lequel la pression P du système ne varie pas dans le temps ;
- l'équilibre chimique qui implique qu'il n'y ait pas de variation de composition du système dans le temps.

b. La notion de transformation

On appelle transformation toute évolution du système d'un état initial vers un état final et ce sous l'influence d'une perturbation, c'est-à-dire une modification du milieu extérieur.

Lors d'une transformation, le système passe par un nombre plus ou moins important d'états intermédiaires. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule en général hors équilibre. On distingue alors entre :

- Transformations réversibles ou (idéales) : ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres.
- Transformations irréversibles (réelles) : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre.
- Transformations isobare : à pression interne constante
- Transformations monobare : à pression externe constante
- Transformations isochore : à volume constant
- Transformations isotherme : à température constante
- Transformations monotherme : à température externe constante (contact avec un réservoir)
- Transformations ditherme : en contact avec deux réservoirs
- Transformations adiabatique : sans échange de chaleur
- Transformations cyclique (cycles thermodynamiques) : Un cycle thermodynamique est une transformation au cours de laquelle l'état final est rigoureusement identique à l'état initial.

1.3.2. Equations d'état du système

Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes, mais liées entre elles par des équations dites équations d'état du type : $f(P, V, T...) = 0$.

Exemple :

L'équation qui décrit le comportement d'un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

Où :

P : Pression du gaz

V : volume du gaz

n : nombre de moles du gaz

R : constante des gaz parfaits

T : température du gaz

Dans cette équation dite équation d'état des gaz parfaits, chaque variable d'état (pression, volume ou température) dépend des deux autres variables;

D'où : $P = f(V, T)$ ou $V = f(P, T)$ ou $T = f(P, V)$

1.3.2. Fonctions d'état

Considérons un état thermodynamique 1 bien défini et un autre état thermodynamique 2 également bien défini. Au cours d'une transformation, on fait appel à des grandeurs pour caractériser l'évolution (chaleur et travail échangés, variation d'énergie, etc.). Une grandeur sera une fonction d'état si sa variation entre les états 1 et 2 est indépendante du chemin suivi pour effectuer la transformation. En revanche une grandeur dont la variation dépend du chemin suivi n'est pas une fonction d'état. Mathématiquement, une fonction d'état f peut s'exprimer en fonction des variables d'état du système et sa différentielle est une différentielle exacte, ce qui conduit aux propriétés suivantes :

$$f_{1-2} = \int_1^2 df = f(2) - f(1)$$

où $f(2)$ et $f(1)$ sont les valeurs prises respectivement par la fonction d'état f aux états thermodynamique 2 et 1. Pour une transformation cyclique (état final rigoureusement identique à l'état initial) :

$$\oint df = 0$$

1.3.3. Homogénéité et hétérogénéité d'un système

Les systèmes thermodynamiques se divisent tous en deux groupes : les systèmes homogènes et les systèmes hétérogènes. Cette classification s'appuie sur la notion de phase dont voici la définition :

Définition de la phase

Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. Lorsqu'il y a discontinuité d'au moins une grandeur intensive, on parle de changement de phase.

Cette définition implique donc qu'une grandeur intensive peut ne pas avoir la même valeur en tout point d'une phase.

Par exemple le processus de cristallisation d'un mélange liquide cuivre/nickel à 50 % en masse de nickel se fait autour de germes dont la teneur en nickel est de 80 % massique. La phase cristallisée est alors constituée de grains dont la teneur en nickel varie continûment du centre à la limite du grain.

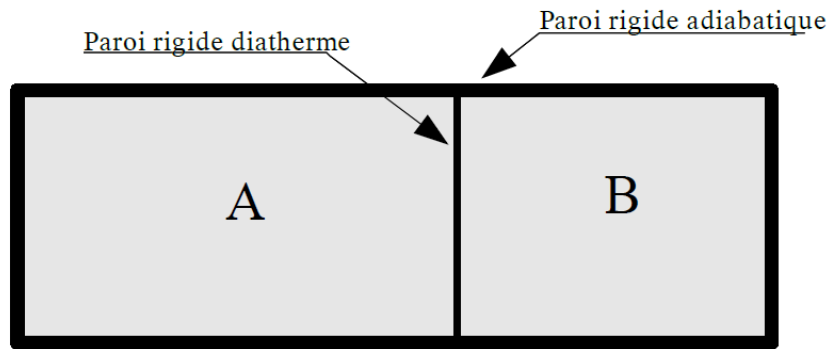
Un cas particulier très fréquent est celui où les valeurs de toutes les variables intensives sont indépendantes des coordonnées de l'espace. On parle alors de phase physiquement uniforme. Dans ce cas, les propriétés physiques (pression, température, composition chimique, etc.) sont les mêmes en tout point de la phase.

Un système est dit homogène quand la matière dont il est constitué se présente sous la forme d'une phase unique. Si la phase en question est physiquement uniforme on parle de système physiquement homogène. Un tel système peut être formé d'un seul constituant (corps pur dans un état donné) ou de plusieurs constituants (solution aqueuse de sucre non saturée, mélange de gaz, etc.).

Un système hétérogène est un système constitué de plusieurs phases. Une phase d'un système hétérogène peut très bien se présenter sous forme dispersée. Par exemple la « vinaigrette » est une émulsion de vinaigre dans l'huile. Le vinaigre constitue la phase dispersée tandis que l'huile est la phase continue.

1.4. Principe ZERO de la thermodynamique (Equilibre thermique)

Supposons qu'à l'instant $t=0$, on crée un système isolé S constitué de deux sous-systèmes A et B , séparés par une paroi immobile, rigide et diatherme (A et B peuvent donc échanger de la chaleur, mais pas du travail). Supposons également qu'à l'instant initial, l'état de A soit différent de celui de B . Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes : on dit qu'ils sont en équilibre thermique.



Le principe zéro de la thermodynamique s'énonce comme suit :

Si deux systèmes thermodynamiques A et B sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système C, alors A et B sont en équilibre thermique entre eux.

Le principe zéro de la thermodynamique est établi de façon empirique, c'est à dire qu'il est basé sur des observations expérimentales. Il montre qu'il existe nécessairement une variable d'état commune aux trois systèmes A, B et C. Par définition, on appelle cette variable d'état la température, laquelle possède par conséquent les propriétés suivantes (qui découlent directement du principe zéro) :

- tous les systèmes en équilibre thermique ont la même température ;
- les systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.

La température est donc bien la variable caractérisant l'état thermique d'un système thermodynamique.

On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius :

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

1. 5. Unités

La majorité des unités en Système international [S. I] utilisés dans ce cours sont les suivants :

- Temps : en secondes [s]
- Température : en degré Kelvin [K]
- Pression : en Pascal [Pa] ou [N/m²]
 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013105 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr}$
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ Torr}$
- Energie: en Joule [J] et
 $1 \text{ calorie} = 4,184 \text{ Joules}$
- Puissance : en Watt [W] et $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$