

THERMODYNAMIQUE

Définition :

- C'est une science qui étudie l'échange de chaleur entre le **système** étudié et le milieu extérieur, cette science est appliquée dans tous les domaines de la vie courante : cuisine, frigo, industrie, médecine, chimie.....
- La thermodynamique étudie les transformations de l'énergie, en particulier la transformation de la chaleur en travail et vice versa.
- Elle traite du bilan énergétique des réactions chimiques, de l'équilibre des réactions à un niveau macroscopique

Système :

Il est défini comme une partie de matière délimitée par rapport au milieu extérieur par une frontière imaginaire ou réelle.

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

Exp : cylindre qui contient un gaz, l'amphi,

On a plusieurs types de systèmes :

- **Système ouvert** : échange de matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : Une cellule vivante est un système ouvert (échanges de nutriments et de déchets au travers de la MP)
- **Système fermé** : pas d'échange de matière, mais échange d'énergie possible. Exemple : une bouteille pleine d'eau fermée dans un frigo ou dans un bain Marie.
- **Système isolé** : aucun échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : Thermos.

Gaz parfait :

C'est un gaz où la distance entre ses molécules ou ses atomes est supérieure aux dimensions de ces derniers, d'où les molécules sont sans interaction entre elles.

La loi des gaz parfaits dépend des variables d'état P, V, T.

$$PV = n RT$$

P : pression du gaz

V : volume du gaz

n : nombre de moles du gaz

T : Température en ⁰K. $T(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$

R : constante des gaz parfaits.

Si P : atm V : L n : mole T : ⁰K

l'unité de R : $\text{atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Le volume d'une mole d'un gaz parfait dans les conditions normales (P=1 atm, t= 0 ⁰C) V= 22,4L.

$$R = PV/ nT = 1.22,4/1.273 \quad R= 0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$1\text{Pa} = 1 \text{ N/m}^2 \quad 1 \text{ atm} = 101305 \text{ Pa}$$

$$1\text{atm} = 101305 \text{ N/m}^2 = 101305 \text{ Nm/m}^3$$

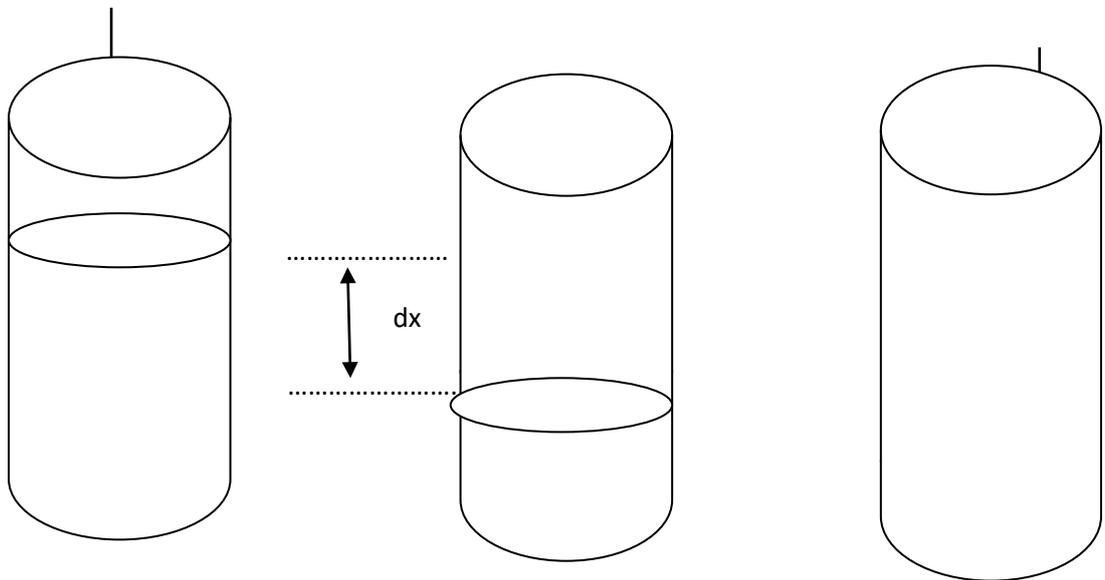
$$1\text{atm} = 101305 \text{ j/m}^3$$

On prend V en m³ R= PV/nT= 101305.22,4.10⁻³ /1.273 j.m³/m³.mol.K

$$R = 8,31 \text{ j.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

$$R= 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

- Le travail W (travail des forces de pression)



On suppose un gaz dans un cylindre à piston mobile, à l'équilibre les forces extérieures qui agissent sur le piston (exp : des masses sur le piston) et la pression atmosphérique s'équilibrent avec la force de pression du gaz sur la face intérieure du piston.

On suppose que le système lui arrive une très petite évolution telle que la transformation de son volume avec une quantité infinitésimale dV . On suppose que $T = \text{constante}$, le travail fourni ou acquis par le système est toujours sous forme **$dw = -P.dV$**

dw est le travail élémentaire échangé entre le système et le milieu extérieur lors de cette transformation élémentaire.

On suppose que cette transformation est très lente, alors la pression du gaz est égale à la pression extérieure cette transformation est appelée : **transformation réversible.**

Lorsque le piston passe du haut vers le bas, le volume du gaz diminue donc on a **une compression**, si le piston passe du bas vers le haut le volume du gaz augmente donc on a **une détente.**

Calcul du travail échangé lors d'une transformation réversible :

$P = F/S$ $F = P.S$ Le travail élémentaire dw reçu par le gaz est en valeur absolue

$$dw = F.dx = P.S.dx \quad S.dx = dv \quad dw = P.dv \quad \mathbf{dw = -P.dv}$$

$dv < 0$ $dw > 0$ Le système a reçu du travail et inversement quand $dv > 0$.

Le travail total lors d'une transformation réversible c'est la somme des travaux élémentaires

$$W = - \int P.dv \text{ en intégrant de } V_1 \text{ à } V_2 \quad PV = n.R.T \quad P = nRT / v$$

$$W = - \int (nRT / v) .dv \quad \text{à } T = \text{cte} \quad w = - nRT \int dv/v$$

$$\mathbf{w = -n.R.T \ln V_2/V_1}$$

$$\mathbf{P_1V_1 = P_2V_2} \quad \mathbf{V_2/V_1 = P_1/P_2} \quad \mathbf{w = -n.R.T \ln P_1/P_2.}$$

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

L'énergie ne peut être créée ou détruite.

L'énergie d'un système isolé est constante.

Donc c'est le principe de conservation de l'énergie.

L'énergie interne U :

C'est l'ensemble des énergies que possède le système telles que :
l'énergie cinétique des molécules, l'énergie de vibration des atomes,
l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentiel des atomes.....

Il est difficile de calculer l'énergie interne d'un système mais il est possible de calculer la quantité d'énergie interne échangée avec le milieu extérieur lors d'une transformation.

- Energie interne U_1 et U_2 on peut calculer ΔU .
- ΔU **Positif** le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur.
- ΔU **négatif** le système donne de l'énergie au milieu extérieur.
- Le transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur se fait soit sous forme de travail ou chaleur ou les deux ensembles.

$$\Delta U = W + Q$$

Transformation isochore : $v = \text{constant}$

$\Delta U = w + Q_v$ avec Q_v la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur à volume constant.

On a volume constant donc $dw = -PdV = 0$ car $dv = 0$.

Alors $\Delta U = Q_v$

Capacité calorifique molaire à volume constant C_v :

c'est la chaleur nécessaire pour augmenter la température d'une mole de matière donnée de 1°C ou absolu à volume constant (exp : chauffage d'un gaz dans un cylindre sans piston). Donc la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de n moles d'une matière donnée de T_1 à T_2 à volume constant $\Delta U = Q_v = \int n.C_v.dt$ de T_1 à T_2 .

Transformation isobare : $P = cte$

$$W = -P \int dv = -P(V_2 - V_1)$$

Q_p : quantité de chaleur à pression constante.

$$\Delta U = Q_p + w = Q_p - PV_2 + PV_1 \quad Q_p = \Delta U + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Q_p est la différence entre deux quantités ayant les mêmes fonctions qui représentent l'état initial et l'état final.

On pose une nouvelle fonction $H = U + PV$

Avec H nouvelle fonction appelée **ENTHALPIE**

L'enthalpie est fonction d'état, elle représente une dimension énergétique car U et PV sont des énergies, l'enthalpie représente la chaleur échangée lors d'une réaction chimique.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Capacité calorifique molaire à pression constante. C_p .

C'est la chaleur nécessaire pour augmenter la température d'une mole de matière donnée de 1°C ou absolu à pression constante. Donc

la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de n moles d'une matière donnée de T_1 à T_2 à pression constante

$$\Delta H = Q_p = \int n C_p dt \quad \text{de } T_1 \text{ à } T_2 .$$

Transformation isotherme T= cte.

Loi de Joule : l'énergie d'un système ne dépend que de la température

A T= cte on a $\Delta U = 0$ $W = - Q$

Pour un gaz parfait $W = - Q = - nRT \ln V_2 / V_1$

Relation entre C_p et C_v :

Soit une mole de gaz parfait il passe de l'état A à l'état B par deux voies différentes :

- a) à volume constant b) à pression constante

Première voie a) :

$dv=0$ donc $dw = 0$ alors $W = 0$

$\Delta U = Q_v$ $\Delta U = C_v (T_2 - T_1) \dots \dots \dots (1)$

Deuxième voie b) :

$\Delta U = Q_p + W$ $Q_p = C_p (T_2 - T_1)$ $W = - P (V_2 - V_1)$

$\Delta U = C_p (T_2 - T_1) - P (V_2 - V_1)$

$\Delta U = C_p (T_2 - T_1) - PV_2 + PV_1$

$PV_1 = nRT_1$ $PV_2 = n.R.T_2$ ($n = 1$).

$\Delta U = C_p (T_2 - T_1) - RT_2 + RT_1$

$\Delta U = C_p (T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1)$

$$\Delta U = (C_p - R)(T_2 - T_1) \dots \dots \dots (2)$$

La variation d'énergie interne ΔU est la même soit par la première ou la deuxième voie.

De (1) et (2) on a $C_v = C_p - R$ **$C_p - C_v = R$**

TRANSFORMATION ADIABATIQUE : $dQ = 0$

On dit qu'une transformation est adiabatique, si il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur. Donc selon le premier principe on a : $\Delta U = W + Q$ $du = dw + dq$
 $dq = 0$ alors $du = dw$ $\Delta U = W$.

Relation entre **T** et **V** lors d'une transformation adiabatique :

$du = dw$ $dw = -P.dv$ $P = n.R.T / V$ $dw = -n.R.T dv / V$
 et on a : $dU = n.C_v dt$ alors on obtient :
 $n.C_v dt = -n.R.T dv / V$ $C_v dT / T = -R dV / V$
 Par intégration de T_1 à T_2 et de V_1 à V_2

$$\int C_v dT / T = \int -R dV / V \quad C_v \ln (T_2 / T_1) = -R \ln (V_2 / V_1).$$

$$C_v \ln (T_2 / T_1) = R \ln (V_1 / V_2). \quad \ln(T_2 / T_1) = (R / C_v). \ln (V_1 / V_2)$$

On remplace R par $(C_p - C_v)$:

$$\ln(T_2 / T_1) = [(C_p - C_v) / C_v]. \ln (V_1 / V_2)$$

$$\ln(T_2 / T_1) = (C_p / C_v - 1). \ln (V_1 / V_2) \quad \text{On pose } \mathbf{\gamma = C_p / C_v}$$

$$\ln(T_2 / T_1) = (\gamma - 1) \cdot \ln(V_1 / V_2) \quad \ln(T_2 / T_1) = \ln(V_1 / V_2)^{\gamma-1}$$

$$(T_2 / T_1) = (V_1 / V_2)^{\gamma-1} \quad T_1 \cdot (V_1)^{\gamma-1} = T_2 \cdot (V_2)^{\gamma-1} \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte.}$$

Relation entre P et V lors d'une transformation adiabatique :

$$P_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1$$

$$P_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \quad P_1 \cdot V_1 / P_2 \cdot V_2 = T_1 / T_2 \dots\dots\dots(1)$$

La relation précédente on :

$$T_1 \cdot (V_1)^{\gamma-1} = T_2 \cdot (V_2)^{\gamma-1} \quad \text{donc} \quad (V_2)^{\gamma-1} / (V_1)^{\gamma-1} = T_1 / T_2 \dots\dots\dots(2)$$

De (1) et (2) on obtient :

$$P_1 \cdot V_1 / P_2 \cdot V_2 = (V_2)^{\gamma-1} / (V_1)^{\gamma-1}$$

$$P_1 \cdot V_1 \cdot (V_1)^{\gamma-1} = P_2 \cdot V_2 \cdot (V_2)^{\gamma-1} \quad P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma \quad P_1 \cdot V_1^\gamma = \text{cte}$$