

La Thermodynamique

I- Introduction

▶ **Définition:** La thermodynamique étudie les lois qui régissent les échanges d'énergie entre les systèmes ou, entre les systèmes et le milieu extérieur.

▶ **But:**

- Étudier les relations entre les différentes formes d'énergie et la manière dont l'énergie influence la matière.
- Étudier les énergies mises en jeu lors d'une réaction chimique.
- Prédire la spontanéité ou non d'une réaction chimique.

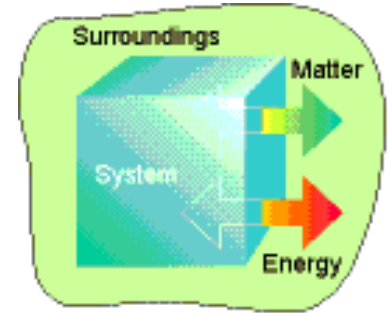
II- Grandeurs caractéristiques, état d'un système

II- 1- Système thermodynamique

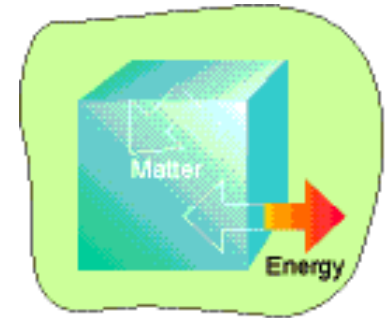
Le système est défini comme la portion de l'univers où va se produire des transformations qui font l'objet de l'étude.

Le milieu extérieur est le reste de l'univers.

* **Systeme ouvert:** Possibilité d'échange à la fois de la matière et de l'énergie.



* **Systeme fermé:** Peut échanger de l'énergie mais pas de la matière. Tout échange de matière est impossible.



* **Systeme isolé:** Tout échange de matière et d'énergie est impossible.



systeme	Échange de matière	Echange d'énergie
Ouvert	oui	oui
Fermé	non	oui
isolé	non	non

II- 2- Etat d'un système, variables et fonctions d'état

L'état d'un système peut être défini sans que les valeurs de toutes les variables soient précisées . Certains dépendent de la quantité de matière à laquelle ils se rapportent, d'autres non.

a- Variables extensives (الخواص الامتدادية)

Celles qui sont proportionnelles à la taille du système (dépendent de la quantité de matière) (masse, volume, nombre de mole, énergie,).

Ces variables sont additives.

b- Variables intensives (الخواص التركيبية)

Celles qui sont indépendantes de la taille du système (ne dépendent pas de la quantité de matière) (pression, température, masse volumique, concentration,).

Exemple:

Soit un gaz parfait qui obéit à la loi suivante:

$$PV = nRT$$

Indiquer dans un tableau les variables intensives et extensives.

variable	P	V	n	R	T
intensive	X				X
extensive		X	X		

En général les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes dans un système donné, elles sont fonction les unes des autres.

• La grandeur constituée par le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

$$\frac{\text{masse}}{\text{volume}} = \text{masse volumique}$$

• Le produit d'une grandeur intensive par une grandeur extensive est une grandeur extensive.

$$P \times V = F \times L = \text{Energie}$$

III- Etat d'équilibre

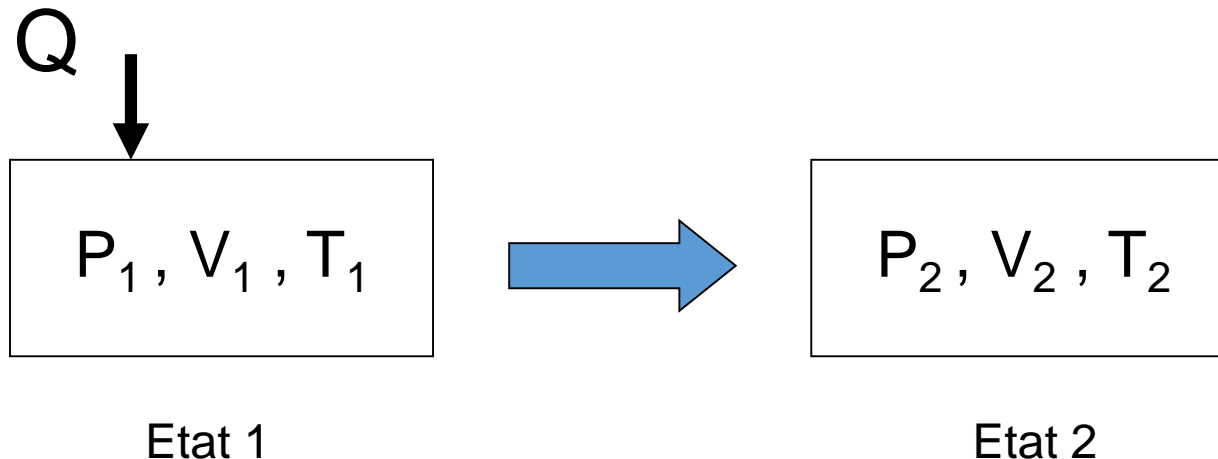
On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

IV- 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).

Exemple:

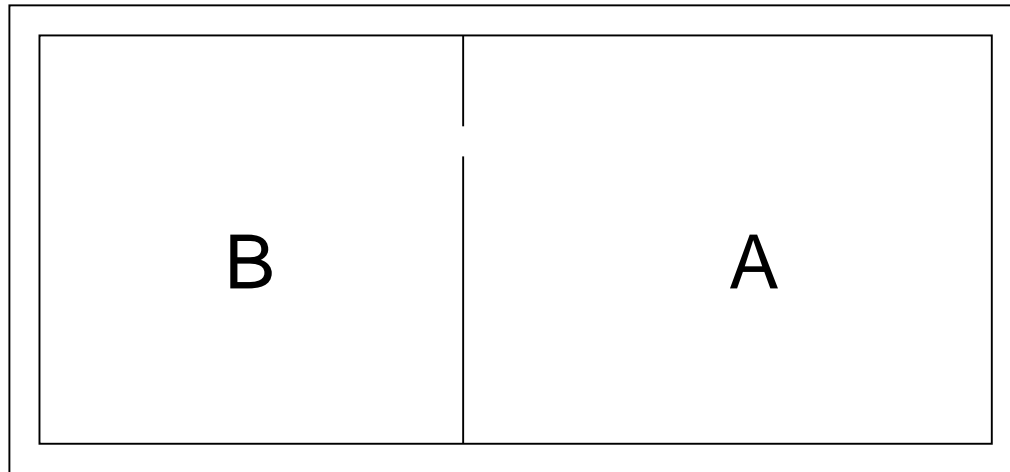
Transformation du système par échange d'énergie (apport de chaleur Q).



Les principales transformations considérées sont: Isothermes, Isobares, Isochores, Adiabatiques.

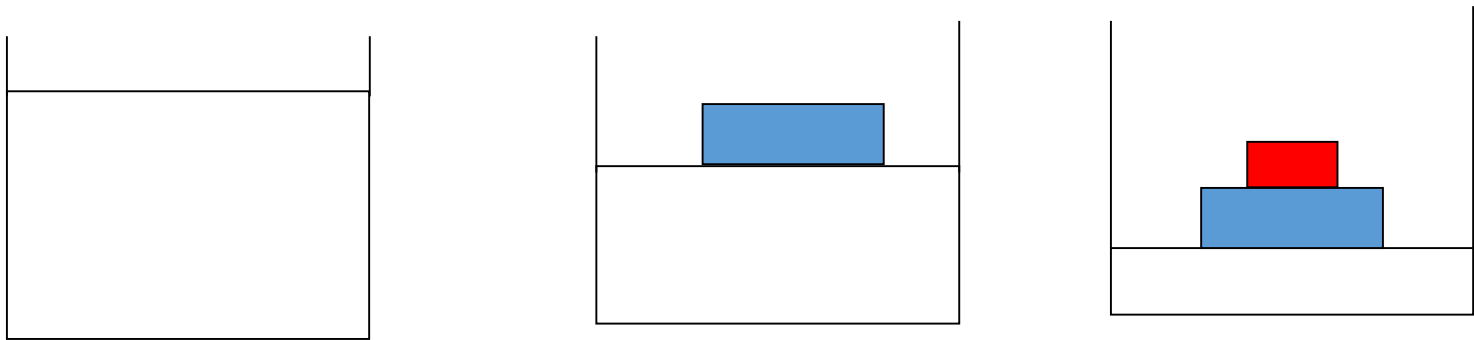
IV- 1- Transformation quasi-statique

Un système subie une transformation quasi-statique lorsque en absence de tout frottement il évolue infiniment lentement. T et P ont à chaque instant une valeur unique dans tout le système.



IV- 2- Transformation réversible ou irréversible

Une transformation réversible est une transformation qui se fait par une succession d'état d'équilibre infiniment voisins. Toute transformation réversible est quasi-statique, l'inverse n'est pas vrai.



Une transformation irréversible se traduit par une brusque rupture d'un état d'équilibre initial.

Il n'est pas possible de définir la température T et la pression P du système à chaque instant.

Exemple:

La diffusion d'une goutte d'encre dans un vers d'eau.

V- Définition de base

V- 1- La masse [kg]: c'est une grandeur physique qui mesure ses propriétés d'inertie et de gravité.

En chimie on entend par masse la mesure d'une quantité de matière.

V- 2- Le volume [l]: c'est la portion de l'espace occupée par un corps quelconque.

V- 3- La masse volumique [kg/m³]: par définition c'est la masse de cette substance contenue dans l'unité de volume.

V- 4- La pression [Pas]: est le quotient de la force imposé à une surface.

$$P = \frac{F}{S}$$

[Pa] = [N/m²] et 1bar = 10⁵ Pa = 750 Torr

1 atm = 1,013 bar = 760 Torr

1 Torr = 1,333 mbar

1 mbar = 100 Pa = 0,750 Torr

V- 4- 1- Pression partielle:

*** Cas d'un mélange de gaz parfait**

On appelle pression partielle P_i d'un gaz i , la pression qu'aurait ce gaz s'il occupe seul le volume occupé par les mélanges dans les mêmes conditions

$$PV = nRT$$

P: pression total;

n: nombre de mole de mélange (total)

*** Pour le gaz i**

$$P_i V = n_i R T$$

$$P_1 V = n_1 R T$$

$$P_2 V = n_2 R T$$

⋮

$$P_i V = n_i R T$$

$$(P_1 + P_2 + \dots + P_i) V = (n_1 + n_2 + \dots + n_i) R T$$

$$P V = n R T$$

$$\Rightarrow \sum P_i = P_{\text{Tot}}$$

V- 5- La température [K]: elle peut être définie comme la propriété d'un corps qui détermine le sens d'écoulement de la chaleur.

V- 5- 1- Echelle centésimale :L'échelle centésimale linéaire est définie par la fonction thermométrique suivante:

$$\theta = a X + b$$

Où a et b sont déterminés par deux points fixes choisis arbitrairement; on affecte:

* la température 0, lorsque le thermomètre est dans la glace fondante, saturée d'air, sous la pression atmosphérique normale;

* la température 100, lorsque le thermomètre est dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression atmosphérique normale.

Si l'on désigne par X , X_0 et X_{100} les valeurs de la variable thermométrique, respectivement aux températures θ , 0 et 100.

La relation devient:

$$0 = a X_0 + b \quad \text{et} \quad 100 = a X_{100} + b$$

On en déduit:

$$a = \frac{100}{X_{100} - X_0} \quad \text{et} \quad b = \frac{100 X_0}{X_{100} - X_0}$$

Soit, en portant dans la relation

$$\theta = 100 \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}$$

Notons que les thermomètres utilisant l'échelle centésimale ne peuvent pas mesurer mais seulement repérer la température θ (à cause du choix arbitraire des températures 0 et 100).

V- 5- 2- Echelle absolue (à un point fixe)

L'échelle **kelvin** et **celsius** ne défera que par le choix du 0.

$$\text{kelvin} = \text{Celsius} + 273,15$$

V- 5- 2- Echelle Fahrenheit

$$\text{Fahrenheit} = 1,8 \text{ } ^\circ\text{Celsius} + 32$$

VI- GAZ PARFAIT:

Le gaz parfait est une substance fictive dont les états d'équilibre stable sont donnés par la relation suivante entre les variables d'état:

$$P V = n R T$$

Où il y a absence des forces d'interactions intermoléculaires.

Les gaz parfaits obéissent aux lois suivantes:

Loi de Boyle-Mariotte:

À température et masse constantes le produit de la pression par le volume du gaz est constant:

$$PV = \text{Const}$$

Loi de Gay-Lussac:

Sous pression constante le volume d'une masse de gaz donnée est proportionnel à la température absolue:

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

Où V_0 est le volume du gaz à $T_0 = 273,15$ K.

Loi de Charles:

À volume constant la pression d'une masse de gaz donnée est proportionnelle à sa température absolue.

$$P = P_0 \frac{T}{T_0}$$

Où P_0 est la pression du gaz à $T_0 = 273,15 \text{ K}$

Loi d'Avogadro:

Les volumes égaux de tous les gaz parfaits pris dans les mêmes conditions de température et de pression renferment un même nombre de molécules.

À température et pression constantes, le nombre de molécules de gaz contenu dans un volume donné est le même quelque soit le gaz.

$V \propto$ nombre de molécules (à P et T Cst)

Pour une mole:

Dans les conditions normales:

$t = 0^{\circ}\text{C}$ ($T = 273,15\text{ K}$) et $P = 1\text{ atm}$ ($1,01325 \times 10^5\text{ Pa}$; 760 mm Hg), les molécules grammes de tous les gaz parfaits occupent le volume $V = 22,4\text{ litres}$.

$$\begin{aligned} R &= \frac{P V}{n T} = 8,31 \quad \text{Joules.K}^{-1}.\text{mole}^{-1} \\ &= 0,082 \quad \text{l.atm.K}^{-1}.\text{mole}^{-1} \\ &\approx 2 \quad \text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1} \end{aligned}$$

Unités Système MKS ou SI

T en [K]; P en [Pa] ou [N/m^2]; énergie en [J]

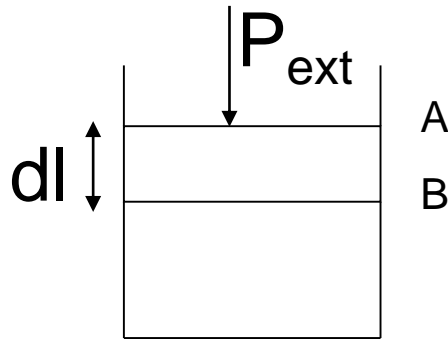
VII- Différentes formes d'énergie, travail, chaleur:

La façon la plus simple de mettre en évidence l'énergie E est par sa variation. L'énergie peut être transférée principalement sous deux formes:

- La chaleur Q , où énergie thermique échangée c'est de l'énergie en mouvement dont l'écoulement se fait d'un milieu chaud à un milieu de plus basse température.
- Le travail W , qui peut être mécanique (force appliquée \times déplacement) ou électrique (différence de potentiel \times charge déplacée).

* Expression du travail W:

Un système n'échange de travail avec le milieu extérieur que par les forces de pression.

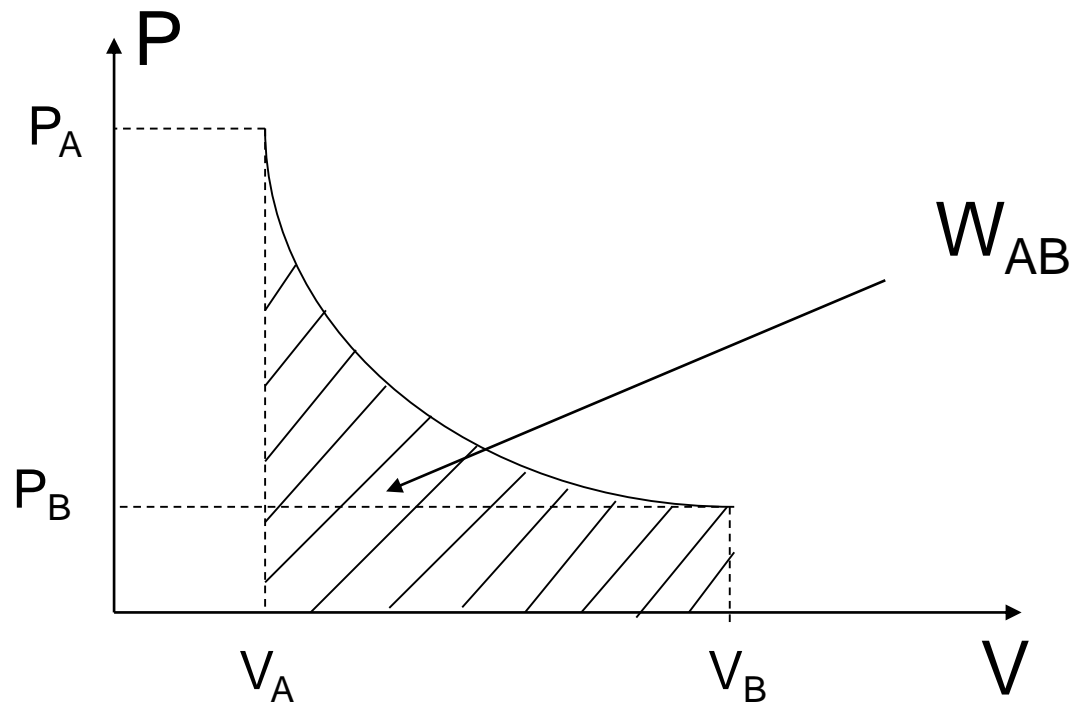


$$dW = F dl$$

Pour les transformations chimiques; le travail reçu (ou fournit) par le système est celui des forces de pression extérieure (P_{ext}) et le travail est donné par la relation suivante:

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \times dV$$

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \times dV \quad \begin{cases} V_A = V_i & \text{du système} \\ V_B = V_f & \text{du système} \end{cases}$$



-Transformation isochore: $V = \text{Constant}$

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \times dV$$

$$V_A = V_B \Rightarrow W_{AB} = 0$$

-Transformation isobare: $P = \text{Constante}$

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \times dV = - P_{\text{ext}} \int_{V_A}^{V_B} dV = - P_{\text{ext}} (V_B - V_A)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = - P_{\text{ext}} \Delta V$$

-Transformation isotherme: $T = \text{Constante}$

*** réversible** $W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \times dV$ avec $P = \frac{nRT}{V}$

$$\Rightarrow W_{AB} = - nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = - n R T \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{AB} = - n R T \ln \frac{V_B}{V_A} = - n R T \ln \frac{P_A}{P_B}$$

* irréversible

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \times dV = - P_{\text{ext}} \int_{V_A}^{V_B} dV = - P_{\text{ext}} (V_B - V_A)$$

$$\Rightarrow W_{AB} = - P_{\text{ext}} \Delta V$$

Notion de quantité de chaleur Q:

L'expérience montre qu'un corps plus chaud qu'un autre lui cède de la chaleur et que leurs températures tendent à s'égaliser. Le corps plus chaud, dont la température a baissé a perdu de l'énergie et le corps froid a gagné la chaleur reçue par le système ce qui a provoqué une variation de température, dans ce cas on observe une relation proportionnelle entre la chaleur reçue et la variation de température.

$$\delta Q = C.dT$$

C est la capacité calorifique du système [$J.K^{-1}$], elle dépend de la masse (quantité) de celui-ci.

Dans le cas où le système est gazeux il faut préciser la façon dont la chaleur est reçue par le système, et on écrit:

$\delta Q = C_v \cdot dT$, si la chaleur est reçue à volume constant.

$\delta Q = C_p \cdot dT$, si la chaleur est reçue à pression constante.

C_p et C_v sont les capacités calorifiques à pression et à volume constant.

Ces capacités calorifiques varient avec la température selon une loi: $C = a + bT + cT^2 + \dots$

Lorsque l'intervalle de la température est limité, on peut écrire directement

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad \text{avec : } C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v ; C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p$$

Il existe une relation entre les C_p et C_v pour les gaz parfait qui s'appelle : relation de Meyer

$$C_p - C_v = R$$

où R constante des gaz parfaits

Pour un gaz monoatomique (Ar)

$$C_p = \frac{5}{2} R \quad ; \quad C_v = \frac{3}{2} R \quad ; \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,66$$

Pour un gaz diatomique (N_2)

$$C_p = \frac{7}{2} R \quad ; \quad C_v = \frac{5}{2} R \quad ; \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,40$$

- Transformation adiabatique: $Q = 0$

Dans une transformation adiabatique on a :

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\delta W = -P dV \quad \text{avec} \quad P V^\gamma = A \quad (\text{Cste})$$

$$\Rightarrow W = -\int_i^f P_{\text{ext}} \times dV = -A \int_i^f \frac{dV}{V^\gamma} = -A \int_i^f V^{-\gamma} dV$$

$$W = -A \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{1-\gamma} \right]_i^f = -P V^\gamma \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{1-\gamma} \right]_i^f$$

$$W = \left(\frac{P V}{\gamma - 1} \right)_i^f = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$$

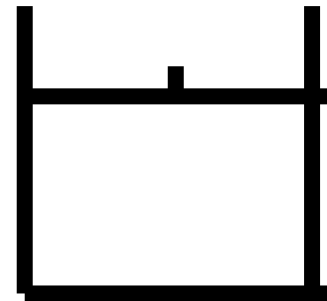
VIII- Principe zéro de la thermodynamique:

Le principe zéro « 0 » ou principe de l'équilibre thermique selon: « deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps sont en équilibre thermique entre eux ».

Diagramme de Clapeyron:

C'est un diagramme dont les coordonnées sont la pression et le volume massique et qui a été obtenue expérimentalement.

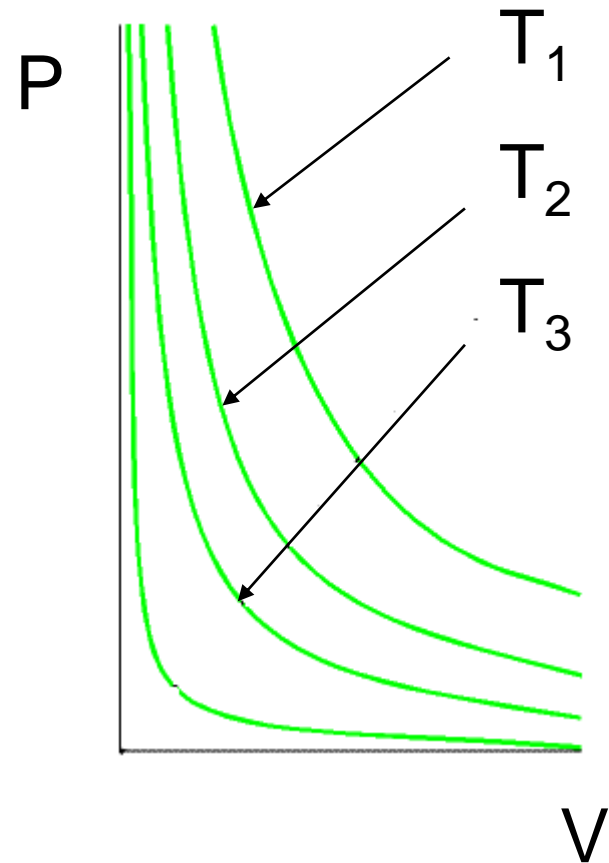
Le système à l'étude est constitué par un gaz renfermé dans un cylindre muni d'un piston.



Transformation à température constante:

Le tracé de la pression en fonction du volume à température constante $P = nRT / V$.

Une transformation isotherme possède l'allure d'une hyperbole puisque c'est une fonction de la forme $f(x) = \text{constante} / x$

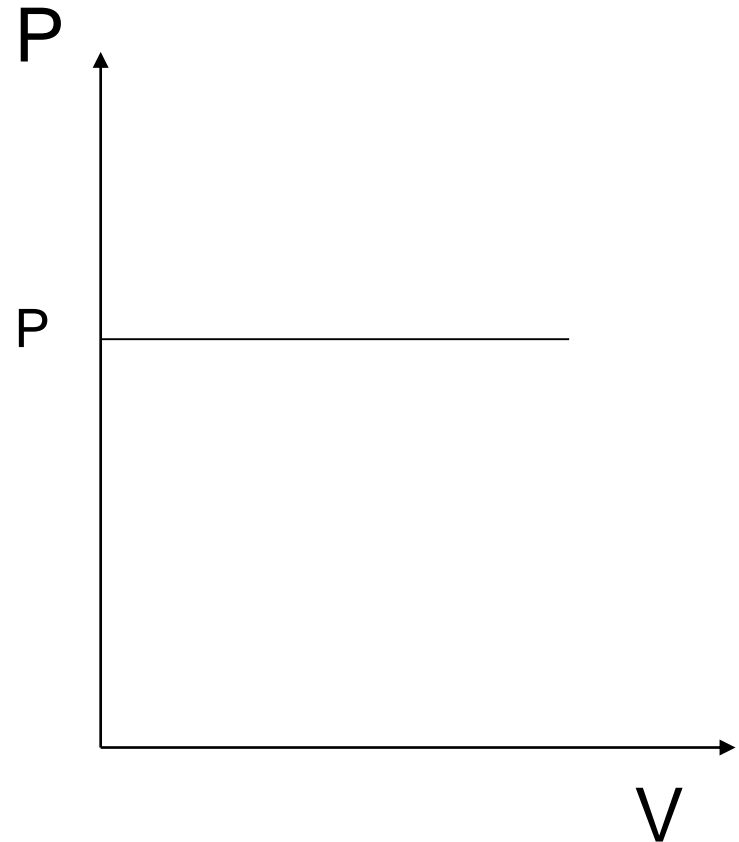


où $T_1 > T_2 > T_3$

Transformation à pression constante:

Les transformations à pression constante sont indiquées sur le diagramme par les droites horizontales.

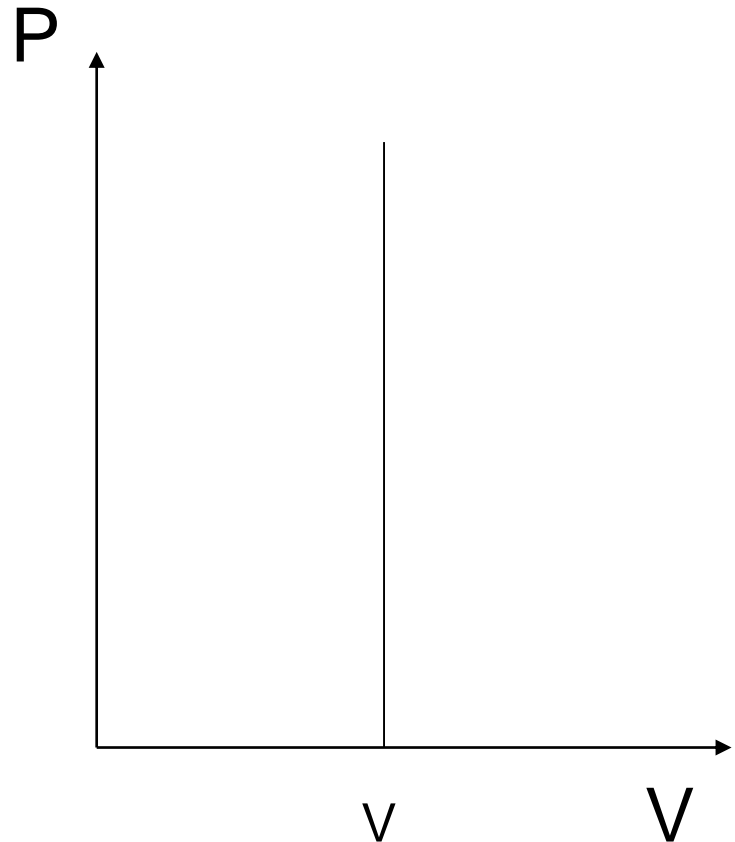
La transformation isobarique n'implique pas seulement une variation de volume elle amène une augmentation de volume en même temps qu'une augmentation de la température.



Transformation à volume constant:

Des droites verticales représentent les transformations qui se font à volume constant.

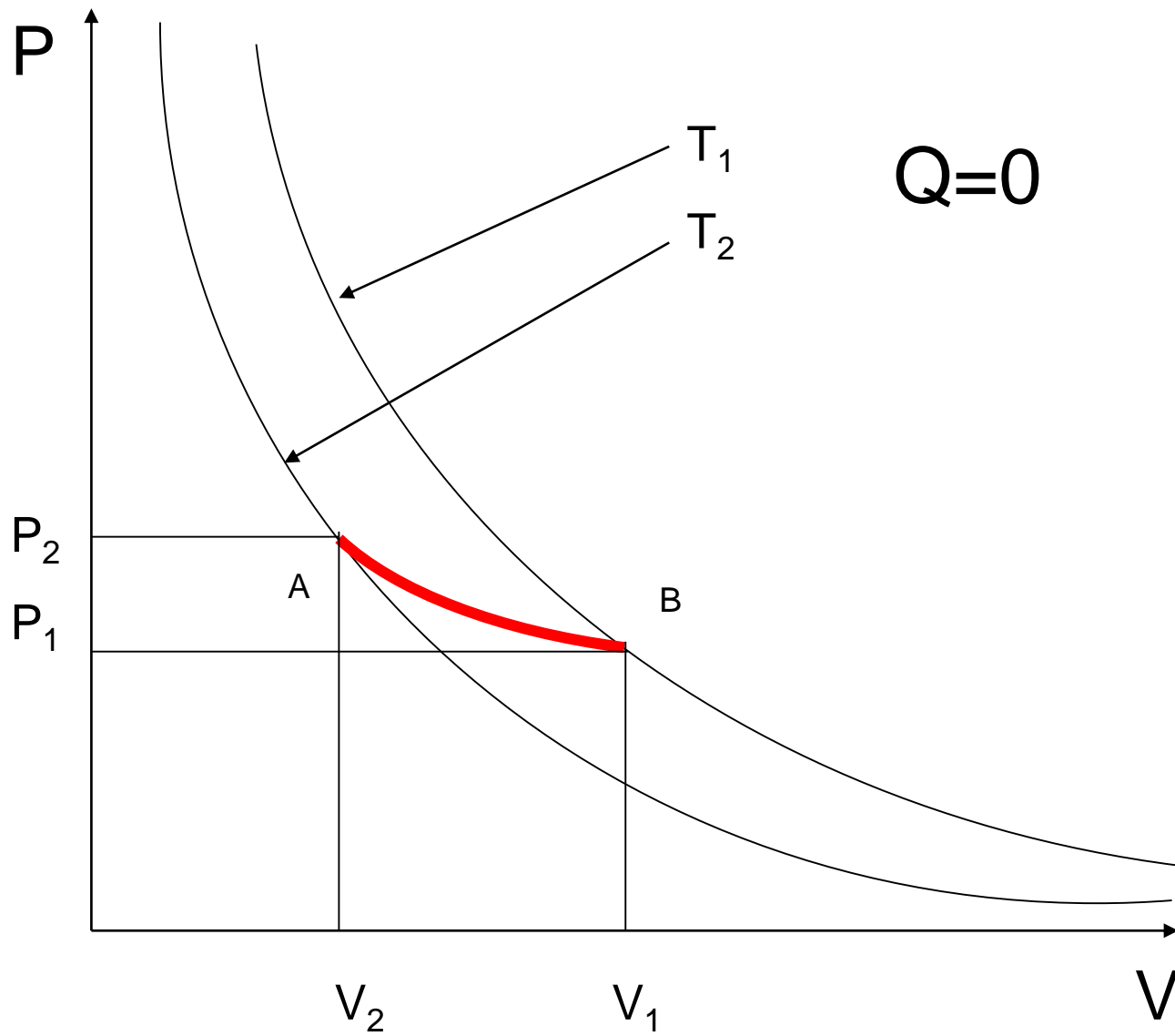
Comme pour les transformations à pression constante, les processus à volume constant implique une variation de la température.



Transformation adiabatique:

Dans toutes les transformations précédentes (isothermes, isobariques et isochores), l'échange d'énergie entre le système et l'entourage se fait au moyen des deux énergies (travail et chaleur).

Si les parois du système sont faites d'une matière qui empêche la chaleur d'entrer ou de sortir du système (système isolé thermiquement). Le seul échange d'énergie possible entre le système et l'entourage est celui effectué sous forme de travail (adiabatique).



$A(P_2, V_2, T_2)$

$B(P_1, V_1, T_1)$