

Module de Chimie 2

CHAPITRE I



Dr : ZOUAOUI RABAH MOURAD

Table des matières



Objectifs	3
Introduction	4
I - Chapitre I : Notions générales en thermodynamique	5
1. Définitions	6
1.1. Système & milieu extérieur	6
1.2. Les différents types de systèmes	6
1.3. État d'un système, variables d'état	7
1.4. Les variables d'état et fonctions d'état	7
1.5. Les variables qui ne sont pas fonctions d'état	8
1.6. Les transformations	9
1.7. Modèle de gaz parfait	10
1.8. Représentations graphiques des évolutions du système	12
1.9. Les gaz réels : gaz de Van der Waals	12
2. Échanges d'énergie	13
2.1. Chaleur et énergie	13
2.2. Principe zéro (équilibre thermique)	14
Conclusion	16

Objectifs

Ce module de cours résume les grandes notions développées dans le cadre du cours thermodynamique. L'objectif est de connaître et maîtriser de base la thermodynamique.

Introduction



La thermodynamique est une science qui 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 primordial dans les besoins industriels pour trouver les conditions optimales pour transformer la chaleur en travail (la notion de réversibilité ou d'irréversibilité des transformations). La thermodynamique étudie aussi les échanges de matière et d'énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé système et son environnement appelé milieu extérieur au cours d'une transformation (évolution).

La thermodynamique en générale aide à comprendre la nature qui nous entoure; Elle est à la base de très nombreuses industries comme : Industrie agroalimentaire ,Industrie pétrolière, Industrie pharmaceutique, Dessalement, thermochimie, biologie

IL est possible d'aborder la thermodynamique selon deux démarches différentes, toutefois complémentaires ;

La thermodynamique phénoménologique ou (classique) qui s'appuie sur des considérations (*macroscopiques*). C'est elle qui nous intéresse essentiellement dans ce cours.

La thermodynamique statique qui est centrée sur des considérations moléculaires ou (*microscopique*) et qui utilise le calcul des probabilités. Elle cherche à établir les principes fondamentaux, et comprendre le comportement de la matière du point de vue des échanges thermodynamiques.

La thermodynamique sert, par exemple à :

- prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre ;
- prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément
- permettre de juger la qualité de production dans un procédé industriel et des améliorations possibles ;
- Elle est également nécessaire pour le calcul d'avant-projet d'un nouveau dispositif industriel....

Chapitre I : Notions générales en thermodynamique

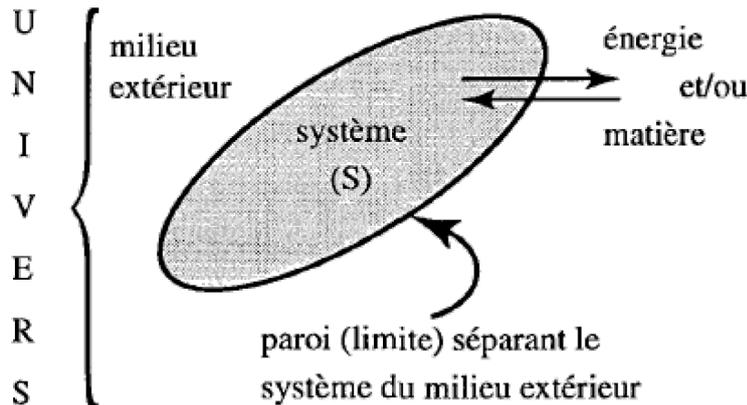


1. Définitions

1.1. Système & milieu extérieur

Un système contient ce qu'on appelle un objet d'étude. Un objet d'étude est une substance avec un grand nombre de molécules ou d'atomes. Cet objet est constitué d'un volume géométrique de dimensions macroscopiques soumis à des conditions expérimentales contrôlées.

Un système est un ensemble de corps de masse donnée (atomes ou molécules) limité par une surface à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur (le reste de l'espace entourant le système). L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers.



Remarque

Existe une convention de signe, si le système reçoit (W ou Q reçus) de l'extérieur est > 0 , et tout ce qu'il cède (W ou Q cédés) à l'extérieur est < 0

1.2. Les différents types de systèmes

Lors des échanges entre un système (possédant son énergie interne) et l'extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie (sous forme de chaleur Q et/ou du travail W).

Il existe différents types de systèmes thermodynamiques qui sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	Exemple
Isolé	Non	Non	Calorimètre
Fermé	Non	Oui	Piles électriques
Ouvert	Oui	Oui	Être vivant

différents types de systèmes

Un système est dit isolé si ; Il ne permet pas l'échange de matière avec l'extérieur ; Il ne permet pas l'échange de chaleur avec l'environnement extérieur.

Un système fermé permet un flux d'énergie avec le milieu extérieur, à travers ses limites, mais pas la masse.

Un système est ouvert s'il permet échanger avec l'extérieur de l'énergie et de la matière. à travers sa limite. L'échange peut être de l'énergie (chaleur, travail, etc.) ou de la matière.

1.3. État d'un système, variables d'état

L'état d'un système est décrit par *des variables (Grandeurs) macroscopiques* qui le caractérisent (m:masse, P: Pression, T:Température, V :Volume, n : Nombre de mole...etc) dites aussi *variables d'état* [Variables ou grandeurs thermiques (P, V, T) ou calorifiques (U, H, W, Q, S)]. Les relations entre ces variables d'état sont appelées *les équations d'état*.

Fondamental : Échelle absolue de des températures

Dans la vie courante on utilise l'échelle de température (θ) en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$) mais en thermodynamique il est nécessaire d'adopter une échelle de température absolue (T) exprimée en kelvin (symbole K), on a : $0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$.

- La température est mesurée au moyen d'un thermomètre selon une échelle prédéfinie.

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

Rappel : Unités

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

- *Temps*: en secondes [s]
- *Pression* (La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient) : en Pascal [Pa] ou [N/m²] : 1 Pa = 1 N/m² ((c'est une force divisée par la surface sur laquelle elle s'exerce).
1 atm = 1,013 bar = 1,013105 Pa = 760 Torr = 76 cmHg 1 bar = 10⁵ Pa = 750 Torr
- *Énergie*: en Joule [J] et 1 calorie = 4,184 Joules
- *Puissance* : en Watt [W] et 1 W = 1 J/s

1.4. Les variables d'état et fonctions d'état

On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamiquement si ses variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes. ces dernières (les variables) se divisent en deux catégories :

Les variables intensives qui peuvent se définir en tout point d'un système comme la pression P, la température T, le volume massique v (elles ne dépendent pas de la masse du système) autrement dit elle sont *indépendantes* de la quantité de matière du système et ne sont pas additives.

Les variables extensives elles sont additives et *proportionnelles* à la quantité de matière du système (m, V,etc).

N.B

A chaque variable extensive on peut faire correspondre une variable intensive massique (par unité de masse), volumique (par unité de volume) ou encore molaire (par mole) *c.-à-d.*

Le rapport de deux grandeurs extensives donne une grandeur intensive.

La masse volumique est le rapport de la masse et le volume $\rho = m/V$.

Le volume molaire est le rapport du volume et la quantité de matière $V_m = V/n$.

Les fonctions d'état

Les fonctions d'état décrivent le système et permettent de prévoir son état d'évolution lorsqu'il passe de l'état initial vers l'état final, elles s'expriment en fonction des variables d'état (T, P, V, \dots).

Exemple

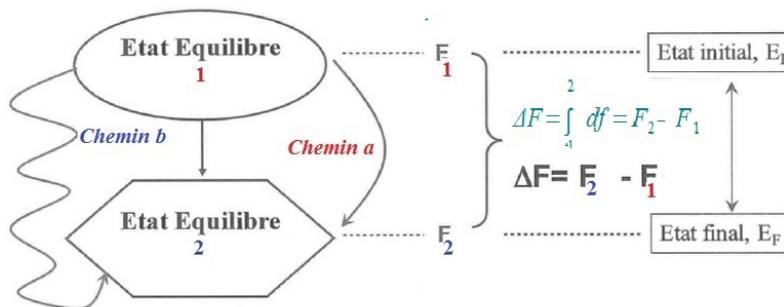
La variation d'une fonction d'état F , définie par un ensemble de variables d'état au cours d'une transformation entre un état initial E_1 et un état final E_2 , ne dépend que de l'état du système (états E_1 et E_2 .) et non du chemin suivi.

Peu importe les chemins empruntés (a et b), on regarde l'état initial et l'état final. ΔF est la fonction d'état qui caractérise le système. On nous montre que la variation du système est égale à $F_2 - F_1$ (donc état final moins état initial).

Nous notons:

- ΔF l'évolution totale de la fonction d'état F .
- dF sa variation pour une transformation infinitésimale [système découpé en plusieurs parties] (états initial et final très proches).

En intégrant sur un chemin de transformation (a ou b), il vient:



Évolution d'un système entre 2 états selon 2 chemins de transformation différents

Remarque

- Lorsque la transformation ramène le système dans l'état initial, il vient : $\Delta F = 0$.
- la fonction d'état est une fonction extensive La variable F de la fonction d'état F est une différentielle totale exacte.
- Si le système est découpé en plusieurs parties, la fonction d'état totale Z est la somme de toutes les autres fonctions partielles :

$$F = \sum F_i = (F_1 + F_2 + F_3 + \dots)$$

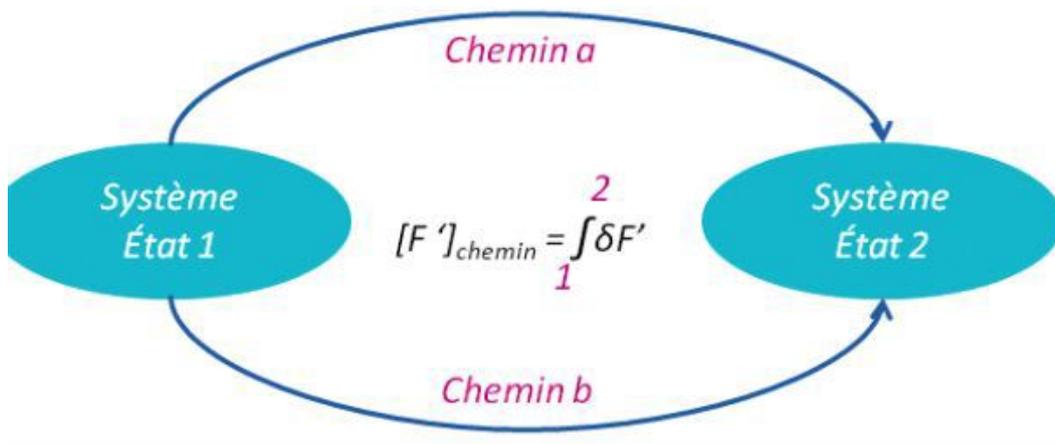
1.5. Les variables qui ne sont pas fonctions d'état

Une variable F' n'est pas une fonction d'état lorsque son évolution entre 2 états dépend du chemin suivi (ex : travail W , chaleur Q).

Sa variation au cours d'une transformation infinitésimale est notée $\delta F'$. C'est une différentielle totale inexacte.

L'intégration de la grandeur infinitésimale $\delta F'$ (notée avec δ et non d) entre E_1 et E_2 dépend certes des états initial et final, mais aussi du chemin suivi qui doit être signalé.

$$F' = \int_{1, \text{chemin } a}^2 \delta F' \text{ peut être différente de } F' = \int_{1, \text{chemin } b}^2 \delta F'$$



Évolution d'un système entre 2 états selon 2 chemins de transformation différents pour une variable qui n'est pas fonction d'état.

En conséquence $[F']_{\text{Chemin a}}$ et $[F']_{\text{Chemin b}}$ peuvent être différentes.

Nous obtenons la valeur de son évolution par :

$$F' = \int_{1, \text{chemin}}^2 \delta F'$$

Le résultat du calcul est simplement noté F' en omettant Δ qui se rapporte aux fonctions d'état.

1.6. Les transformations

Si un système S à l'état S_1 au temps t_1 passe à l'état S_2 au temps t_2 , on dit qu'il a subi une transformation (Évolution) avec modification d'au moins une *variable d'état*

Les transformations peuvent être classées en 2 catégories selon l'évolution des variables d'état T, P et V et selon l'échange de *chaleur* :

- Une *transformation réversible* (lente, idéale, imaginaire,...): une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'état d'équilibre. (transformation infiniment lente d'une succession d'états d'équilibres. Une transformation réversible est une transformation *quasi-statique*)
- Une *transformation irréversible* (naturelle, réelle, spontanée, rapide, brutale, brusque, ou rapide.....): une transformation pour laquelle le passage du système de l'EI à l'EF se fait en une (ou plusieurs) étape(s), mais sans retour à l'EI. (transformations rapide et brutale hors équilibre).

Il existe des transformations:

Il existe des transformations:

Transformations	Signification
-----------------	---------------

<i>Isotherme</i>	transformation à température constante ($T = cte$)
<i>Isobare</i>	transformation à pression constante ($P = cte$)
<i>Isochore</i>	transformation à volume constant ($V=cte$)
<i>Adiabatique</i>	transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur. ($Q = 0$)

LES TYPES DE TRANSFORMATION

⚠ Attention

La réversibilité d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires peu différents d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.

1.7. Modèle de gaz parfait

- Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des *gaz réels* à basse pression
- Expérimentalement, aux pressions faibles de l'ordre de 1 bar et inférieur à 1 bar les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits. (cf. gaz.pdf)

🔑 Définition

Un gaz parfait est constitué d'un ensemble d'atomes ou molécules considérés comme des particules ponctuelles qui n'interagissent pas entre elles. Ce sont les chocs des particules contre les parois du récipient qui sont responsables de la pression exercée par le gaz. Les gaz parfaits obéissent à certaines lois:

La loi de Boyle-Mariotte : à $T = cst \rightarrow P \cdot V = cst$ $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \Rightarrow P_1 / V_2 = P_2 / V_1$

La loi d'Avogadro : Des volumes égaux de gaz parfait différents, contiennent le même nombre de molécules aux mêmes conditions de température et de pression.

$V_m = 22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les CNTP (0°C et $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$).

$V_m = 24,055 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C sous 1 atm (CHTP).

Loi de Charles : à $P = cst \rightarrow V = \alpha \cdot T \rightarrow$ le volume d'un gaz parfait est proportionnel à sa température. $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$

Loi de Gay – Lussac : $V = cst \rightarrow P = \alpha \cdot T \rightarrow$ la pression d'un gaz parfait est proportionnel à sa température. $P_1 / T_1 = P_2 / T_2$

📦 Complément

Un gaz parfait est un gaz qui satisfait l'équation d'état $PV = nRT$ et dont l'énergie dépend uniquement de la température (T). Les gaz réels dans les conditions habituelles

satisfont en général ces contraintes de façon approchée (mais pas exactement). En revanche, plus un gaz est dense, moins sa modélisation en terme de gaz parfait est satisfaisante.

Équation d'état d'un gaz parfait

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

L'équation qui décrit le comportement d'un gaz considéré comme 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 : $p = f(V, T)$; $V = f(p, T)$, $T = f(V, p)$

Exemple

Sachant qu'une mole de gaz occupe un volume de 22,4 l dans les conditions normales ($T = 0\text{ °C}$ et $P = 1\text{ atm}$), calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R :

- 1) Lorsque la pression est mesurée en (atm) et le volume en (l).
- 2) En système international.

Solution

- 1) La pression est mesurée en (atm) et le volume en (l) :

$$PV = nRT ; (n=1)$$

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 * 22,4}{273} = 0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mole}$$

- 2) En système international :

- $R = \text{dyne} \cdot \text{cm} = \text{erg} \Leftrightarrow R = 8,314 \times 10^7 \text{ erg} / \text{K} \cdot \text{mole}$
- $1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ erg} \rightarrow R = 8,314 \text{ J} / \text{mole} \cdot \text{K}$
- $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ donc ; $R = 8,314 / 4,18 = 1,98 \approx 2 \text{ cal} / \text{mole} \cdot \text{K}$

Mélanges de gaz, pression partielle

Dans un mélange de gaz comprenant n moles ($n = \sum n_i$), chacun d'eux est caractérisé par sa fraction molaire x_i .

Pour le gaz i , comprenant n_i moles, la fraction molaire x_i est donnée par :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_j} = \frac{n_i}{n}$$

Définition : Pression partielle

La pression partielle p_i d'un gaz i dans un mélange de gaz parfait est la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul le volume V du récipient (volume total).

Cette pression partielle du gaz est proportionnelle à sa fraction molaire :

$$P_i = X_i \cdot P_T$$

P_i : Pression partielle

X_i : Fraction molaire

P_T : Pression totale

Par conséquent la pression totale du mélange est égale à la somme des pressions partielles d'où la loi du Dalton:

$$p = \sum_i p_i$$

1.8. Représentations graphiques des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi les diagrammes suivants : diagramme de Clapeyron (P,V) ou d'Amagat (PV, P).

Dans la figure ci-dessous, on représente le diagramme le plus utilisé *Clapeyron* et la *diagramme d'Amagat*.

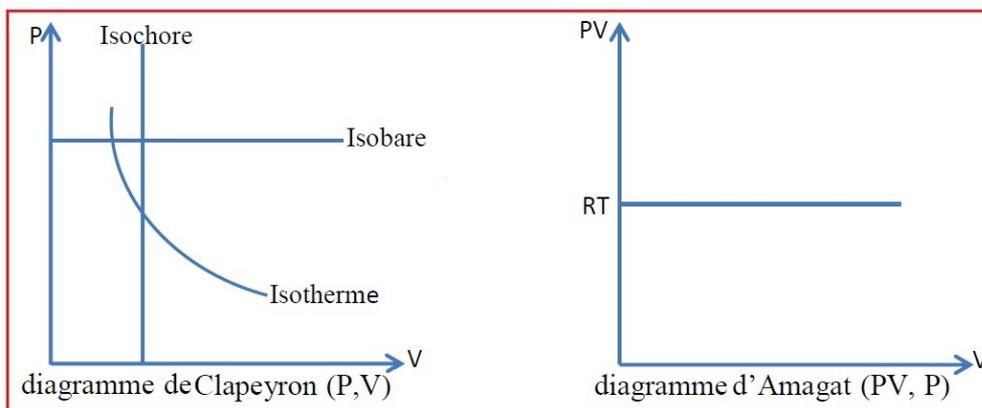


diagramme de Clapeyron et d'Amagat

Ainsi, les isothermes d'un gaz parfait sont :

- des hyperboles en coordonnées de Clapeyron,
- des droites parallèles à l'axe des abscisses en coordonnées Amagat.

Ainsi, pour un système fermé :

- à T constante, $p = f(V)$ conduit à des hyperboles .
- à P constante, $T = f(V)$ est représentée par des droites.
- à V constant, $P = f(T)$ est représentée aussi par des droites.

1.9. Les gaz réels : gaz de Van der Waals

Sous haute pression et à basse température le comportement du gaz réel s'écarte de celui du gaz parfait à cause de l'existence des interactions entre les particules des gaz (molécules ou atomes).

La présentation mathématique du gaz réel se fait en tenant compte deux considérations :

1-comme le volume mesuré du gaz est celui du récipient dans lequel il se trouve ; il faut prendre en compte le volume propre des particules (covolume) noté b . Ce dernier doit être soustrait du volume du récipient V .

2-les forces de pression dans un gaz réel ne sont pas seulement dues aux chocs contre les parois du récipient , mais il existe des interactions entre les particules d'où la considération d'une pression interne π tel que :

$$\pi = \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2)$$

$$p + \frac{(n^2 a)}{V^2}(V - nb) = nRT \quad (3)$$

- a : coefficient molaire qui dépend du gaz. a et b sont déterminés expérimentalement :(1)
- L'équation d'état de Van der Waals (équation d'état des gaz réels) relative à 1 mole de gaz réel apporte des termes correctifs à la pression et au volume dans l'équation d'état du gaz parfait et s'écrit :(2)
- Pour n moles, cette équation devient :(3)

2. Échanges d'énergie

Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état thermodynamique change par gain ou par perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

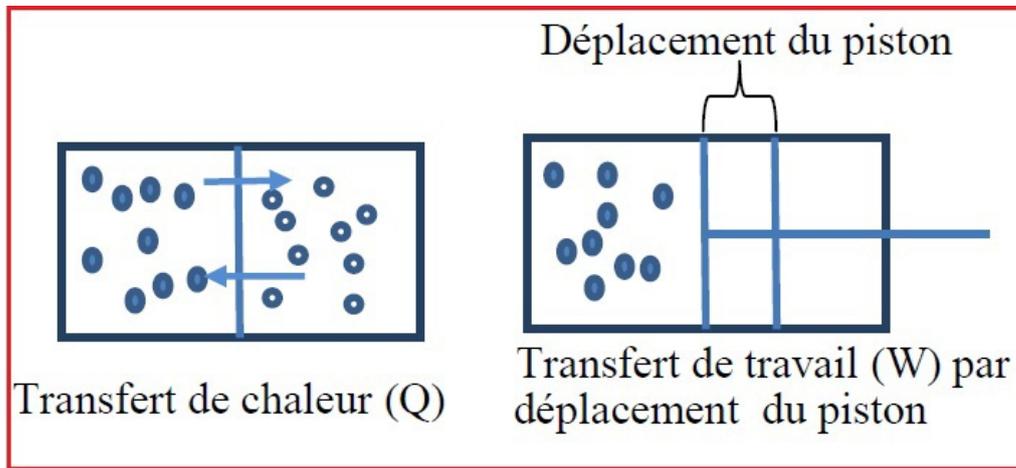
Chaque système a un certain contenu en énergie sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) à l'échelle microscopique.

2.1. Chaleur et énergie

Les échanges de l'énergie de la matière se présentent sous deux formes possibles; la chaleur (Q) ou le travail (W). Ces deux formes sont interprétées à l'échelle microscopique comme une manifestation de l'agitation des molécules et des atomes sous forme *désordonnée* (chaleur Q), ou *ordonnée* (travail W).

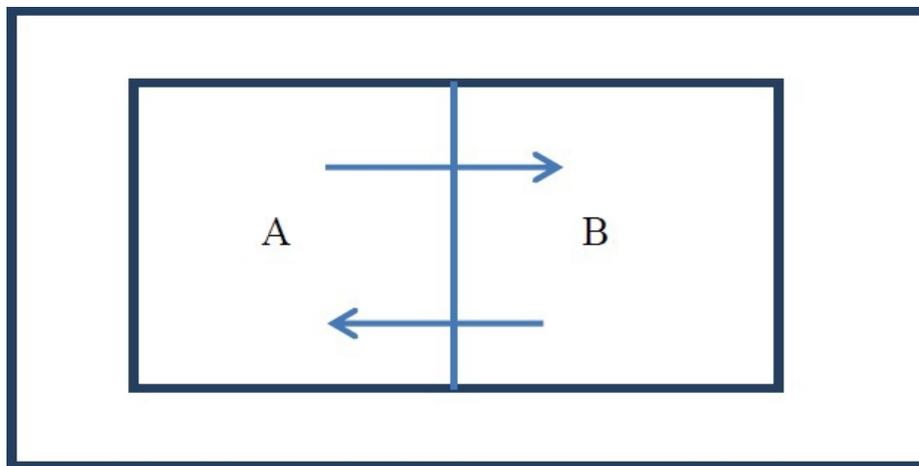
La température est une variable qui joue un rôle fondamental en thermodynamique, elle peut être définie de deux façons :

- Cinétiquement en se référant à l'énergie cinétique microscopique (*agitation thermique*). Autrement dit T est la conséquence macroscopique de cette agitation.
- Macroscopiquement en utilisant un thermomètre.(La définition macroscopique fait intervenir *le principe zéro*)



2.2. Principe zéro (équilibre thermique)

Soit deux systèmes A et B séparés par une paroi diathermique. L'ensemble A+B étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.



Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. 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*.

Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé *température*. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Donc, le principe zéro peut s'énoncer comme suit : « Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux ».

Energie interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules,...etc. Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique E_{c_i} pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielles E_{p_i} pour chaque particule.

A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques E_{ci} et potentielles E_{pi} , de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n EC_i + \sum_{i=1}^n Ep_i$$

Propriétés de l'énergie interne

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

1. C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
2. Elle a une valeur bien définie.
3. C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).
L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

 **Définition : La Chaleur (Q) et le travail (W).**

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en k[cal].
- Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

Le travail (W) :

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) : Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système déformable (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston.

- C'est une énergie exprimé en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes).
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Références Bibliographiques

Conclusion



Le premier principe de la thermodynamique, également connu sous le nom de loi de conservation de l'énergie, établit que l'énergie ne peut ni être créée ni détruite, mais seulement convertie d'une forme à une autre. Ce principe est essentiel pour comprendre le fonctionnement des systèmes thermodynamiques, y compris les calorimètres. Un calorimètre est un dispositif utilisé pour mesurer les changements d'énergie thermique dans un système. Il est principalement utilisé pour mesurer la chaleur échangée lors de réactions chimiques ou de processus physiques. Le calorimètre permet de quantifier la variation de chaleur d'un système en mesurant les changements de température qui se produisent lorsqu'il est en contact avec le système. Le fonctionnement d'un calorimètre repose sur le premier principe de la thermodynamique. Lorsqu'un système subit un processus, il peut échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Le calorimètre est conçu de manière à minimiser les échanges d'énergie avec l'extérieur, de manière à ce que la quantité d'énergie thermique échangée avec l'environnement soit négligeable par rapport à celle échangée avec le système étudié. En mesurant les changements de température du calorimètre, on peut déterminer la quantité de chaleur échangée avec le système. Cela permet de calculer la variation d'énergie interne du système, conformément au premier principe de la thermodynamique.

En conclusion, le premier principe de la thermodynamique est fondamental pour comprendre le fonctionnement des calorimètres. Ces derniers permettent de mesurer les variations d'énergie thermique dans un système en minimisant les échanges avec l'environnement. Grâce à ces mesures, il est possible de quantifier la chaleur échangée lors de réactions chimiques ou de processus physiques, en accord avec le premier principe de la thermodynamique.