

1.1. Introduction :

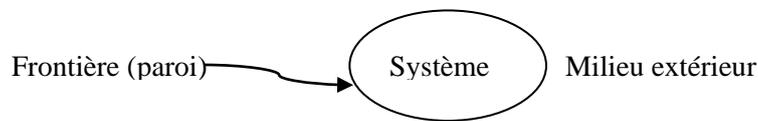
La thermodynamique est la science qui a pour but l'étude des échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'état et les réactions chimiques.

1.2. Définition du système thermodynamique et le milieu extérieur :**A/ Système :**

C'est un corps ou un ensemble de corps de masse déterminée et délimité dans l'espace par une frontière (paroi) à travers laquelle pourrait s'effectuer les échanges d'énergie (sous forme de chaleur Q et travail W) et de matière avec le reste de l'univers.

B/ Milieu extérieur :

C'est le reste de l'univers (univers = système + milieu extérieur).

**C/ Types de systèmes :**

De point de vue des échanges entre système et milieu extérieur; on distingue trois types de système :

C.1. Système isolé :

Est un système pour lequel il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur (ni d'énergie, ni de matière). Exemple : l'univers, calorimètre.

C.2. Système fermé :

Est un système n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur mais qui échange de l'énergie. Exemple : piles électriques, le moteur à combustion interne.

C.3. Système ouvert :

Est un système pour lequel il y a échange de matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : les turbines, être vivant.

1.3. Description d'un système thermodynamique :**1.3.1. État d'un système :**

L'état thermodynamique d'un système est représenté par les valeurs des grandeurs relatives à l'état de la matière constituant le système à un moment donné.

1.3.2. Grandeurs (paramètres ou variables) d'état :

Sont toutes les grandeurs, directement mesurables ou non, susceptibles de décrire l'état d'un système. Exemple: le volume (V), la pression (P), la température (T), masse (m)...etc.

1.3.3. Grandeurs intensives et extensives :**A/ Grandeurs extensives :**

Qui dépendent de la quantité de matière.

Exemple : masse, volume ...etc.

B/ Grandeurs intensives :

Qui ne dépendent pas de la quantité de matière.

Exemple : pression, température, fraction molaire,...etc.

1.3.4. Fonction d'état :**A/ Définition :**

Une fonction d'état est relation mathématique qui lie les variables d'état d'un système thermodynamique, sa variation au cours d'une transformation ne dépend pas du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final. Elle ne dépend que de l'état initial et l'état final du système.

Les fonctions d'état usuelles en thermodynamique sont : l'énergie interne (U), l'enthalpie (H), l'entropie (S), l'enthalpie libre (G) et l'énergie libre (F).

B/ Propriétés mathématiques des fonctions d'état :

Soit une fonction de deux variables x et y (F(x, y)). La forme différentielle de cette fonction s'écrit :

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} |y \cdot dx + \frac{\partial F}{\partial y} |x \cdot dy$$

$\frac{\partial F}{\partial x}$: 1^{ère} dérivée partielle de F par rapport à x.

$\frac{\partial F}{\partial y}$: 1^{ère} dérivée partielle de F par rapport à y.

La différentielle d'une fonction d'état (dF) est une différentielle totale exacte (D.T.E) ; si :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \cdot \partial x}$$

$\frac{\partial^2 F}{\partial x \cdot \partial y}$: 2^{ème} dérivée croisée de F par rapport à y.

$\frac{\partial^2 F}{\partial y \cdot \partial x}$: 2^{ème} dérivée croisée de F par rapport à x.

Exemple 1 :

$$(F(x, y) = x^2 + y^2$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 2x \quad \text{et} \quad \frac{\partial F}{\partial y} = 2y$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \cdot \partial y} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial y \cdot \partial x} = 0$$

$\frac{\partial^2 F}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \cdot \partial x}$; donc dF est DTE, d'où : (F(x, y) est une fonction d'état.

Exemple 2 :

L'équation d'état d'un gaz parfait est : $PV = nRT$. Si n (nombre de mole de gaz) est constant, le volume V dépend de deux variables indépendantes : $V = \frac{nRT}{P} = V(P, T)$

On peut écrire : $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) dP$

Or d'après l'équation d'état :

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{nR}{P}$$

$$\frac{\partial V}{\partial P} = -\frac{nRT}{P^2}$$

D'où : $dV = \left(\frac{nR}{P}\right) dT - \left(\frac{nRT}{P^2}\right) dP$

Pour que la forme différentielle dV de la fonction $V(P, T)$ soit différentielle totale exacte, il faut que les dérivées secondes croisées soient égales.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

Ce qui le cas : $\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = -\frac{nR}{P^2}$

Le volume est bien une fonction d'état.

1.4. Equation d'état des gaz parfaits :*** Définition :**

Un gaz parfait est un gaz réel à faible pression ou les molécules sont très éloignées les unes par rapport aux autres. Cela signifie que le choc entre les molécules est négligeable « les interactions moléculaires sont négligeables ».

*** Equation d'état des gaz parfaits :**

L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit : $PV = nRT$

Avec :

P : Pression du gaz.

V : Volume du gaz.

T : Température du gaz.

n : nombre de moles du gaz.

R : Constante des gaz parfaits.

$R = 0.082 \text{ atm.L/mol.K}$; $R = 8.314 \text{ Pa.m}^3/\text{mol.K}$; $R = 2 \text{ cal/mol.K}$

Rappel des lois des gaz parfaits :*A/ Loi de BOYLE – MARIOTTE :**

A température constante ($T = \text{constante}$), la pression (P) et le volume (V) sont inversement proportionnels : $PV = Cte$

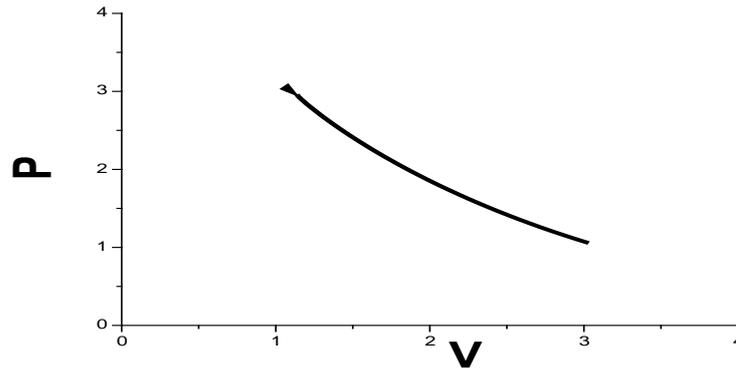


Figure 1.1 : Courbe $P=f(V)$ d'une transformation isotherme.

B/ Loi de GAY – LUSSAC :

A pression constante ($P = \text{constante}$), le volume d'un gaz est proportionnel à la température :

$$\frac{V}{T} = \text{Cte}$$

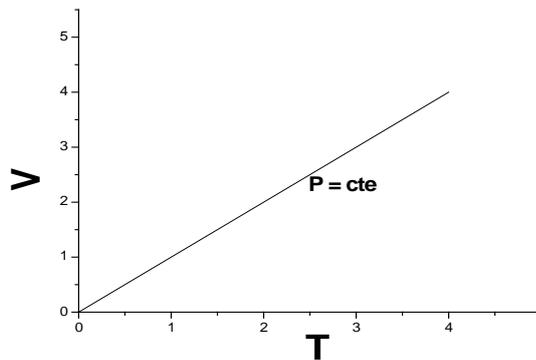


Figure 1.2 : Courbe $V=f(T)$ d'une transformation isobare.

C/ Loi de CHARLES :

A volume constant ($V = \text{constant}$), la pression d'un gaz est proportionnelle à la température.

$$\frac{P}{T} = \text{Cte}$$

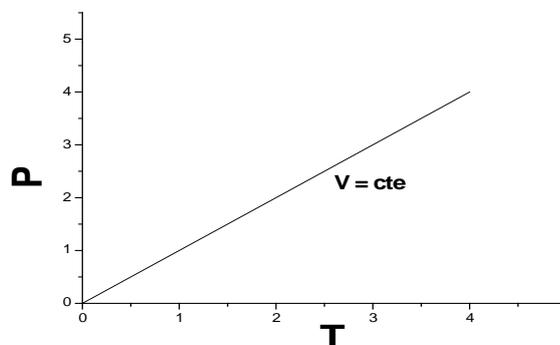


Figure 1.3 : Courbe $P=f(T)$ d'une transformation isochore.

D/ Loi de Dalton (mélange de gaz parfaits) :

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V_t , placé à une température T et soumis à une pression P_t .

*L'application de la loi des gaz parfaits au mélange gazeux donne : $P_t V_t = n_t R T$

*La pression partielle P_i est la pression exercée par le gaz i comme s'il était seul dans le volume V_t , soit : $P_i V_t = n_i R T$; n_i : nombre de mole du gaz i .

*La pression totale exercée par un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des constituants. C'est la **loi de Dalton**, Soit : $P_t = \sum_{i=1}^n P_i$

*On peut exprimer différemment la loi de Dalton, en introduisant la fraction molaire x_i du gaz i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}; \text{ avec : } n_t = \sum_{i=1}^n n_i$$

D'où : $P_i = x_i \cdot P_t$

1.5. Etat d'équilibre thermodynamique d'un système :

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les paramètres le définissant sont constants et ils sont les mêmes en tout point du système. Il existe :

***Equilibre thermique** : la température est la même en tout point du système.

***Equilibre mécanique** : la pression est la même en tout point du système.

***Equilibre chimique** : la composition est la même en tout point du système.

1.6. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur :

-Il peut y avoir transfert d'énergie sous forme de chaleur notée (Q) ou sous forme de travail mécanique notée (W).

-Il peut y avoir aussi transfert de matière.

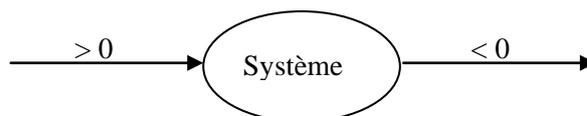
Convention de signe :

La convention internationale est unanime sur la procédure suivante :

*Tout ce qui est reçu est positif.

*Tout ce qui est perdu est négatif.

Le travail et la chaleur sont considérés positifs lorsque le système les reçoit du milieu extérieur, et négatifs quand le système les perd.

**1.7. Transformations de l'état d'un système :**

La transformation est toute modification du système qui conduit à un état final différent de l'état initial. On distingue :

A/ Transformation isochore :

Est une transformation qui s'effectue à volume constant ($V = \text{constant}$).

B/ Transformation isobare :

Est une transformation qui s'effectue à pression constante ($P = \text{constante}$).

C/ Transformation isotherme :

Est une transformation qui s'effectue à température constante ($T = \text{constante}$).

D/ Transformation adiabatique :

Est une transformation qui s'effectue sans échange de chaleur de chaleur entre le système et le milieu extérieur ($Q = 0$).

E/ Transformation ouverte :

Est une transformation où l'état final du système est différent de l'état initial (figure 1.1).

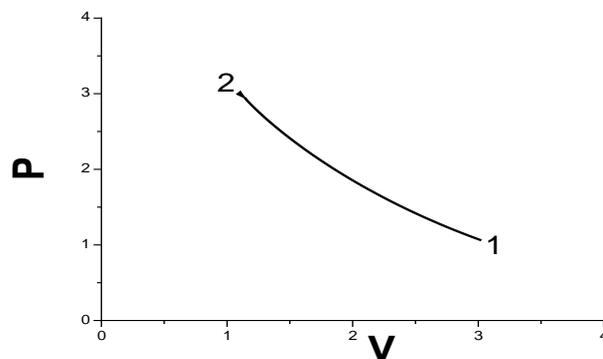


Figure 1.4 : Transformation ouverte.

F/ Transformation cyclique :

Est une suite de transformations ouvertes. Ou bien le système subit, une série de transformations, qui le ramène à son état initial (figure 1.2).

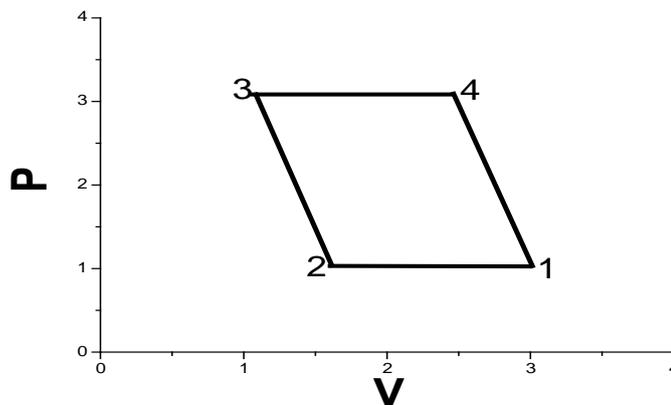


Figure 1.5 : Transformation cyclique.

G/ Transformation réversible :

Elle s'effectue dans un sens et dans le sens inverse. Pendant l'évolution $P_{int} = P_{ext}$ et $T_{int} = T_{ext}$.

H/ Transformation irréversible :

Elle s'effectue dans un sens seulement. Pendant l'évolution $P_{int} \neq P_{ext}$ et $T_{int} \neq T_{ext}$

1.8. Transformation physique et chimique :**1.8.1. Transformation physique :**

Est une transformation qui ne change pas la nature de la matière, au cours de laquelle les espèces chimiques ne sont pas modifiées. La matière passe d'un état physique à un autre.

Exemple : changement d'état.

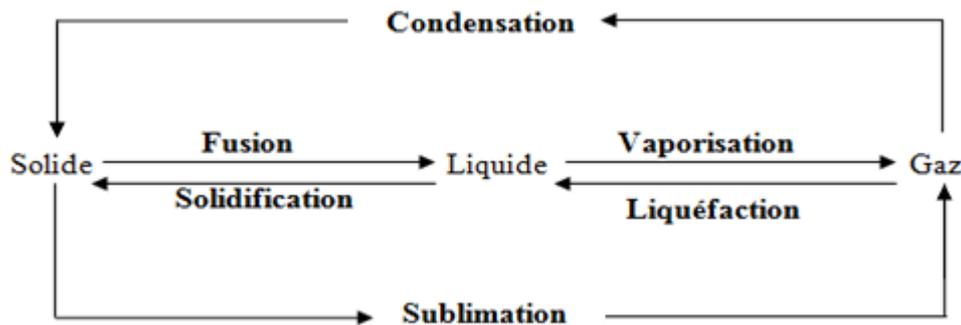


Figure 1.6 : Différentes transformations physiques de la matière.

1.8.2. Transformation chimique :

Est une transformation qui change la nature de la matière, au cours de laquelle des espèces chimiques disparaissent (les réactifs) et de nouvelles espèces chimiques apparaissent (les produits).

Exemple : Réaction chimique (Réaction de combustion)

**1.9. Diagramme de Clapeyron :**

Est un diagramme thermodynamique représentant ; pour un système ; la variation de la pression en fonction du volume $P = f(V)$. Les transformations isotherme, isochore, isobare et adiabatique peuvent être représentées sur le diagramme de CLAPEYRON (P, V) (Figure 1.4).

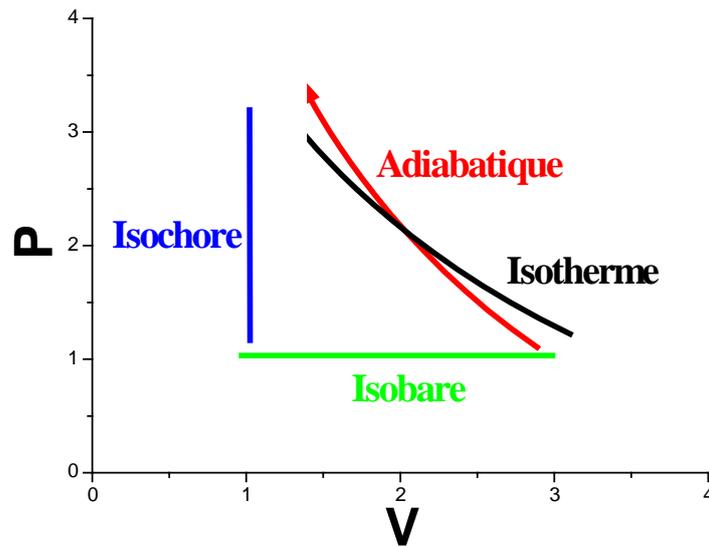


Figure 1.7 : Diagramme de Clapeyron.

1.10. Notion de température :**A/ Définition de température :**

La température, notée T, est une grandeur macroscopique qui mesure le degré de chaleur d'un système. Du point de vue microscopique, elle représente l'agitation « mouvement » des particules (atomes, molécules) dans le système étudié.

B/ Echelles de température :*** Echelle Centésimale :**

Appelé aussi échelle **Celsius**, notée (°C). Sur cette échelle, la température de fusion et d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique ($p = 1 \text{ atm}$) sont : 0°C, et, 100°C, respectivement.

*** Echelle absolue :**

Appelé aussi échelle **Kelvin**, notée (K). Les températures de fusion et d'ébullition de l'eau correspondent à 273,15 et 373,15 K à la pression atmosphérique. Le 0°K correspond à -273,15°C. La relation entre l'échelle kelvin et l'échelle Celsius est donnée par :

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

*** Echelle Fahrenheit :**

Notée °F, sur cette échelle la température de fusion et d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique ($P=1\text{atm}$) sont respectivement 32 °F et 212 °F. La relation entre l'échelle Fahrenheit et l'échelle Celsius est donnée par: $T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} \cdot T(^{\circ}\text{C}) + 32$

* **Echelle Rankine** : La relation entre l'échelle Fahrenheit et l'échelle Rankine est donnée par: $T(R) = T(^{\circ}F) + 460$

1.11. Notion de pression :

La pression absolue d'un gaz est le résultat des chocs des atomes ou molécules sur les parois de l'enceinte (espèce entouré). La force agissant sur l'unité de surface de l'enceinte est appelée pression tel que : $P=F/S$.

Unités de pression :

*[P] : $N \cdot m^{-2} = Pa$ (Pascal, unité SI).

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

*[P] : bar

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

*[P] : atm (Atmosphère)

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar.}$$

*[P] : mmHg (Millimètre de mercure)

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg.}$$

*[P] : Torr (Torricelli)

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr.}$$

1.12. Principe ZERO de la thermodynamique :

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

Exercice 1 :

Trois récipients contiennent respectivement de H_2 , d' O_2 et de CO_2 dans les conditions suivantes :

(H_2 : 5L; 2500mmHg; 20°C), (O_2 : 2L; 2bar; 293K), (CO_2 :0,006m³; 3atm; 20°C)

1/ Calculer le nombre de moles et la masse de chaque gaz en les supposant parfaits.

On relie les récipients par des tuyaux de volumes négligeables.

2/ Calculer la pression totale.

3/ Calculer la fraction molaire, la fraction massique et la pression partielle de chaque gaz.

Données : 1atm=760mmHg ; 1atm=1,01325bar ; H(M=1g/mol) ; O(M=16g/mol) ; N(M=14g/mol) ; R=0,082L.atm/mol.K.

Corrigé :

1. Calcul de n et m :

$$n = \frac{PV}{RT} \quad ; \quad \text{et} ; \quad m = n.M$$

H_2 :

$$n_{H_2} = \frac{\left(\frac{2500}{760}\right) \cdot 5}{0.082 \cdot (20+273)} = 0.68 \text{ moles}$$

$$m_{H_2} = 0.68 \cdot 2 = 1.369 \text{ g}$$

O₂ :

$$n_{O_2} = \frac{\left(\frac{2}{1.01325}\right) * 2}{0.082 * 298} = 0.164 \text{ moles}$$

$$m_{O_2} = 0.164 * 32 = 5.257 \text{ g}$$

CO₂ :

$$n_{CO_2} = \frac{3 * 6}{0.082 * (20 + 273)} = 0.749 \text{ moles}$$

$$m_{CO_2} = 0.749 * 44 = 32.96 \text{ g}$$

2. Calcul de P_t :

$$P_t = \frac{n_t RT}{V_t}$$

$$n_t = n_{H_2} + n_{O_2} + n_{CO_2} = 0.68 + 0.164 + 0.749 = \mathbf{1.593 \text{ moles}}$$

$$V_t = V_{H_2} + V_{O_2} + V_{CO_2} = 5 + 2 + 6 = \mathbf{13L}$$

D'où :

$$P_t = \frac{1.593 * 0.082 * 293}{13} = \mathbf{2.94 \text{ atm}}$$

3. a. Calcul de x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$x_{H_2} = \frac{0.68}{1.593} = \mathbf{0.426}$$

$$x_{O_2} = \frac{0.164}{1.593} = \mathbf{0.103}$$

$$x_{CO_2} = \frac{0.749}{1.593} = \mathbf{0.47}$$

3. b. Calcul de X_i :

$$X_i = \frac{m_i}{m_t}$$

$$X_t = m_{H_2} + m_{O_2} + m_{CO_2} = 1.369 + 5.257 + 32.96 = \mathbf{39.586 \text{ g}}$$

$$X_{H_2} = \frac{1.369}{39.586} = \mathbf{0.0346}$$

$$X_{O_2} = \frac{5.257}{39.586} = \mathbf{0.133}$$

$$X_{CO_2} = \frac{32.96}{39.586} = \mathbf{0.833}$$

3. c. Calcul de P_i :

$$P_i = x_i \cdot P_t$$

$$P_{H_2} = 0.4267 * 2.94 = \mathbf{1.25 \text{ atm}}$$

$$P_{O_2} = 0.103 * 2.94 = \mathbf{0.3028 \text{ atm}}$$

$$P_{CO_2} = 0.47 * 2.94 = \mathbf{1.3818 \text{ atm}}$$