**CHAPITRE I GENERALITES SUR LA THERMODYNAMIQUE**

**1- Objectifs de la thermodynamique :**

La thermodynamique est la science dont le but premier est de décrire les états d’équilibre d’un système macroscopique.

La thermodynamique repose sur deux notions, **l’énergie** **et l’entropie**, introduites à l’aide de deux principes qui sont des affirmations déduites de l’expérience.

**1.1- Premier principe**

- Etudier les transferts d'énergie, chaleur (Q) et travail (W), au cours des réactions chimiques.

- Déterminer Q et W dans des conditions données.

**1.2- Deuxième principe**

- Prévoir l’évolution d’une transformation de la matière.

***N.B.*** Un principe ne se démontre pas mais l’expérience montre que ses conséquences sont toujours vérifiées.

**2- Notion de système en thermodynamique :**

Pour décrire thermodynamiquement un système, il faut à la fois :

* définir le système en délimitant ses frontières par rapport au milieu extérieur
* déterminer l'état du système défini par ses variables

Le **système** est défini comme une partie de matière (de masse donnée) délimitée par rapport au milieu extérieur. Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.



**2.1- Système fermé**: aucun échange de matière avec l’extérieur, échange d’énergie possible.

**2.2-** **Système isolé** aucun échange avec l’extérieur *(ni matière; ni énergie).*

**2.3- Système ouvert :** échange possible d’énergie et de matière avec l’extérieur.

*Exemples:* Récipient isotherme fermé: système isolé.

Radiateur: système fermé.

Casserole d’eau bouillante: système ouvert.

**2.4-** **Convention de signe :**

|  |  |
| --- | --- |
| - l’énergie reçue par le système est **positive**- l’énergie fournie par le système est **négative** |  |

**2.5- Etat d’un système :**

Un système est caractérisé par des **variables d’état** : P, V, T, nombre de moles *n*, densité *d*, etc…

**- variables extensives**  proportionnelles à la quantité de matière (V, m, énergie ...)

**- variables intensives**  indépendantes de la quantité de matière (P, T, d ...)

**Etat d’équilibre thermodynamique**  les variables d’état sont invariables (constantes) en tout point du système.

**Définitions :**

• Deux systèmes sont en équilibre thermique **quand leur température est identique**.

• Deux systèmes sont en équilibre mécanique **quand leur pression est identique**.

• Deux systèmes sont en équilibre chimique **quand leur potentiel chimique est identique**.

Un système est en **équilibre thermodynamique** quand il est la fois en équilibre **thermique**, **mécanique** et chimique.

**2.6- 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 **modifiés**. 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).



Transformation **isotherme** : se fait à T = cte

 " **isobare** : se fait à P = cte

 " **isochore** : se fait à V = ct

***2.6.1-* Transformation adiabatique:** sans échange de chaleur.

***2.6.2*- Transformation réversible:**

le système est à l’équilibre à tout instant du processus.

Elle s’effectue d’une manière suffisamment lente pour qu’à chaque instant on connaisse l’état du système.

Une transformation est réversible si elle est réalisable en sens inverse.



Exemple: compression quasi statique d’un gaz. Comprimer n moles de gaz en disposant progressivement sur le piston (supposé horizontal) des surcharges infiniment petites dm.

***2.6.3*- Transformation irréversible:**transformation spontanée, naturelle. On ne peut pas l’arrêter, ni l’inverser.

**2.7. Fonction d’état.**

Fonction F dont la variation au cours d’une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi. Exemple : P, V, T ...



**F = F*état final* – F*état initial***

**F *=* F2 – F1** quel que soit le chemin suivi : a, b, ou c.

F est indépendant de la manière dont la transformation est effectuée d’une manière réversible ou irréversible.

**Attention :**

- si F est une fonction d’état (H; U; S) dF

** **

dF est une différentielle totale exacte

- si F n’est pas une fonction d’état (W; Q) F

• Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi; donc ce ne sont pas des fonctions d’état.

 et non pas :  ou 

Q=Q et non pas : Q2 – Q1 ou Q

W (ou Q) est appelé différentielle inexacte

**Exemple :**

**-** Soit la fonction **altitude A.** Pour aller d’un sommet (1) à 2500 m à un sommet (2) à 2600 m, deux chemins dont possibles :

• Un premier chemin qui suit la ligne de crête presque au niveau des deux sommets,

• Un deuxième chemin qui redescend dans la vallée à 500 m.

La variation d’altitude est la même pour les deux chemins :

• ΔA = A(2) – A(1) = 2600 m – 2500 m = 100 m



La fonction altitude pourrait être considérée comme une fonction d’état. En revanche, les efforts consentis, travail et chaleur dégagés par les randonneurs ne seront pas identiques! Ces grandeurs ne sont pas des fonctions d’état mais des grandeurs liées au chemin suivi.

**3- Notions de température et de pression :**

**3.1- Notion de température :**

On peut associer à chaque corps un paramètre θ ou t qui est égal pour deux corps en équilibre thermique et est appelé **température**.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Récipient de gaz et corps solide en*équilibre thermique*.Leur point commun ?**Par définition** la température |

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière.

La température est mesurée indirectement par son effet sur un système thermodynamique donné (dilatation, effet thermoélectrique).

Il y a plusieurs échelles utilisées pour mesurer la température: principalement: °C, °F, K.

En plus du **premier** et du **deuxième principe**, la thermodynamique postule encore deux autres principes, à savoir :

* le **principe 0** ou principe de **l'équilibre thermique** selon lequel :

*" Deux corps en équilibre thermique avec un troisième corps sont en équilibre thermique entre eux* "

**Corollaire** : " *Deux corps ou objets en équilibre thermique ont même température* "

Ce corollaire permet **de définir** un thermomètre de référence avec g = at + b, où les constantes a et b sont fixées à partir de points fixes.

## On adopte conventionnellement les repères suivants :

## 0 degré pour la température de la glace pur fondante sous la pression atmosphérique de 101325 pascals soit 760 mmHg en un lieu où l’accélération de la pesanteur est 9,80665 m/s2.

## 100 degrés : température de la vapeur d’eau distillée bouillante dans les mêmes conditions.

## On divise l’intervalle 0 – 100 de la tige cylindrique en 100 parties égales et prolonge la graduation de part et d’autre. On a ainsi un thermomètre.

## a- Echelle centigrade de température :

## On définit une échelle centigrade de température par une relation linéaire pour des raisons de commodité. L’échelle centésimale linéaire est définie par la fonction thermométrique :

## t = ax + b

## où a et b sont deux points fixes choisis arbitrairement c'est-à-dire 0 et 100.

##

## b- Echelle absolue du gaz parfait :

## L’échelle absolue du gaz parfait T est définie à partir de l’échelle centigrade du gaz parfait t par la relation :

## T = t + 273,15

## T est appelée température thermodynamique notée K (de Lord Kelvin).

**3.2- Notion de pression :**

C'est cette force exercée par un gaz sur une surface **: P = (F/S)**

**S** : désigne la surface sur laquelle s'exerce cette force exprimée en mètre carré (m²).

 **F** : est la force exprimée en Newton (N).

 **P** : est la pression exprimée en pascal (Pa).

 Donc: 1Pa = ((1N)/(1m²)) ou N/m²

## Autres unités de la pression :

## 1 bar = 105 Pascal (Mksa)

## 1 atm = 1,0135 bar = 1,0135 . 105 Pa

## 760 mm Hg = 760 torr = 1 atm.

## En CGS : 1dyn/cm2 = 0.1 Pa

**3.2.1- Coefficient de compressibilité isotherme**

La propriété de tout corps de varier en pression si son volume varie, est appelée **compressibilité.**

Si le volume V varie avec la température constante, la compressibilité se caractérise par un **coefficient de compressibilité isotherme** χtraduisant la variation relative du volume entraînant une variation de pression d'une unité.

 , dV entraîne dP

Pour un gaz parfait, d(PV) = d(nRT) c'est-à-dire: VdP + PdV = 0, (nRT = Cte) Alors:



Le signe – indique que l'augmentation du volume s'accompagne d'une diminution de la pression.

Ainsi l'augmentation de P entraîne une diminution de χ.

**3.2.2- Coefficient de dilatation volumétrique à pression constante**

**** etpour un gaz parfait**: α = 1/T**

**4- Equations des gaz parfaits :**

Un système qui est particulièrement facile à étudier est le **gaz parfait**:

Un gaz parfait peut être comprimé au volume zéro (parce que les particules sont ponctuelles) et ne se liquéfie jamais (parce qu’il n’y a pas de forces d’interaction entre les particules).

**4.1- Loi d’Avogadro :**

A température et pression constantes, le nombre *n* de moles de gaz contenu dans un volume donné est le même quel que soit le gaz :

**V  nombre de moles (à P et T constantes)**

**Concentration du gaz  constante, à T et P constantes**

Ainsi, les moles de n'importe quel gaz (1 mole contient le nombre d'Avogadro 6.02x1023 particules), occupent le même volume. **Dans les conditions normales de pression et de température est égal à 22.414 L**.

**4.2- Loi de Boyle Mariotte:**

A température constante (conditions isothermes), le produit PV d’une quantité fixée de gaz est constant pour de nombreux gaz. Toute augmentation de P produit une diminution de V, tel que PV reste inchangé.

***PV = constante, à n et T constants***

Un tracé de la pression en fonction du volume à température constante: P = nRT/V s’appelle un isotherme et possède l’allure d’une hyperbole, puisque c’est une fonction de la forme f(x) = constante/x.



**Volume molaire (L.mol**-**1)**

**4.3- Loi de Gay Lussac :**

A pression constante (conditions isobares), le volume d’une quantité constante de gaz augmente proportionnellement avec la température.



Pour des pressions suffisamment faibles, ce comportement est observé pour tous les gaz. Le volume est directement proportionnel à la température T, c’est-à-dire :



## T(K) = t(°C) + 273 ; K : kelvin

**4.4- Equation d’état des gaz parfaits (idéaux).**

Les gaz qui obéissent aux 3 lois précédentes sont dits « parfaits ».

La combinaison de ces lois donne :

**PV = nRT ( équation de Clapeyron )**

**constante**

La constante R est appelée «constante des gaz parfaits»

Et avec P = 1 atm ; V = volume molaire = 22,4 l ; n = 1 mole ; T = 273 K

 On obtient : **R = 0,082 l.atm.K-1.mol-1**

Dans le syst. SI (MKSA), on exprime la pression en pascal (1atm = 1,013 .105 Pa) ; avec (1m3.Pa) est l’équivalent du joule.

R = (1,013 .105 .22,4 .10-3)/ 273 = **8,3 J.mol-1.K-1**

1 cal = 4,18 J ==> R = 8,3 / 4,18 = 1,98 ≈ **2 cal.K-1. mol-1**

**Donc R = 8,314 J.K**-**1.mol**-**1**

**R = 0,082 l. atm. K**-**1.mol**-**1**

**R = 1,987 cal. K-1 mol-1**

**4.5- Loi de Charles :**

Cette loirelie la pression et la température d'un [gaz réel](http://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_r%C3%A9el) tenu dans un volume constant, V.

*«À volume constant, la pression d'une quantité fixe de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue»*

****

**5- Gaz réels**

Les lois des gaz parfaits ne s'appliquent pas en toute rigueur aux gaz réels. L'élévation de la pression et l'abaissement de la température augmentent la concentration des molécules de gaz et diminuent leur distance relative. Ce qui augmente les écarts de valeurs entre les propriétés des gaz parfaits et des gaz réels.

Pour tenir compte de ce phénomène, une nouvelle relation entre P, V et T est établie, tenant compte des volumes petits volumes ( P augmente ou T diminue implique a/V2 et b augmentent).

Où a et b indiquent respectivement **l'attirance des molécules** et le **volume propre des molécules et leur répulsion mutuelle.**

La relation pour n moles de gaz réel est la relation de Van Der Waals :



**6- Loi des mélanges :**

**6.1- Pression partielle.**

Soit un mélange de plusieurs gaz, contenu dans un volume V, placé à une température T et soumis à une pression P. On note *ni* le nombre de moles du gaz *i*.

**6.1.1- Définition :**

La pression partielle du constituant *i* du mélange, *Pi* , est la pression qu’exercerait le gaz *i* s’il était seul dans le récipient.

**4.1.2- Loi de Dalton :**

Dans le cas de gaz parfaits, la pression totale exercée par un mélange est égale à la somme des pressions partielles des constituants. C’est **la loi de Dalton**, qui est une conséquence de l’équation de gaz parfaits, pour laquelle l’état d’un gaz ne dépend que du nombre de molécules, et non de leur nature chimique :

 ;  ; 



Dans le cas d’un mélange de plus de deux gaz parfaits où ***i* est la fraction molaire** du constituant *i* du mélange :

 

##  d’où    *avec i <1 et* ∑i = 1

## Exemple d’application

Un mélange gazeux est composé de 50% N2, 40% O2, 10% H2

Quelles sont les pressions partielles de ces gaz ? Pa = 1 bar

P(N2) = Pa \* % => p(N2) = 1 \* 50% = 0.5 bar

p(O2)= Pa \* % => p(O2) = 1 \* 40% = 0.4 bar

p(H2) = Pa \* % => p(H2) = 1 \* 10% = 0.1 bar

et p(N2) + p(O2) + p(H2)= 1 bar =105 Pa

## 6.2- température des mélanges :

Par contact ou mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur : à l'équilibre thermique les deux corps ont alors même température et T = Tf (température finale du mélange).

* Si les deux corps sont de même nature et ont même masse : **Tf = (T1 + T2)/2**
* Si les deux corps sont de même nature mais de masse différentes m1 et m2:

Tf = (m1 T1 + m2T2) / (m1 + m2) ou m1(T1 – Tf) = m2(Tf – T2)

Cas général : **Tf = ∑ mi Ti / ∑ mi ou ∑ mi (Tf – Ti) = 0**

* Si les deux corps en contact sont maintenant de natures différentes :

Tf =(m1 c1 T1 + m2 c2 T2) / (m1c1 + m2c2)

Cas général : **Tf =** **∑ mi c2 Ti / ∑ mi ci ; ou ∑ mi ci (Tf – Ti) = 0 ; avec Qi = mi ci (Tf – Ti)**

**Ci:**  la chaleur spécifique massique ; c’est la quantité de chaleur qu’il faut fournir à l’unité de masse de ce corps pour accroître sa température de un degré.

**mici :** capacité calorifique

**Qi:**quantité de chaleur massique échangée par le corps de masse mi avec les autres corps en contact avec lui.

***Exemple :***

**1-** On mélange 2 Kg d'eau à 25°C avec 1 Kg d'eau à 10°C. Calculer la température du mélange à l'équilibre.

**2-** Quelle est la quantité de chaleur en Joule et en calorie nécessaire pour chauffer le mélange à 40°C. Sachant que la chaleur spécifique d'eau C H2O = 4.18 J. K-1. g-1

**3-** On plonge dans le mélange chauffé précédemment 200g de fer porté à 300°C. Si la chaleur spécifique du fer C Fe = 20 J. K-1. g-1. Quelle sera la température finale Tf du mélange.

***Solution :***

**1-** T= (m1T1+m2T2) /(m1+m2)= **20°C**

**2-** Q = m C (T2 -T1) = 3000 x 4,18 (40-20) = **250,8 Kj**

**3-** T= (m1C1T1 + m2C2T2)/(m1C1+m2C2) = **102,8 °C**

**7- Différents types d’énergie :**

**a-** Energie thermique : quand il y a variation de la quantité de chaleur.

**b-** Energie mécanique : en rapport avec la pression : -PΔV

**c-** Energie électrique : qV

**d-** Energie lumineuse :h

**Remarque:** l’énergie thermique se manifeste le plus fréquemment dans les réactions chimiques.

- Un phénomène est **endothermique** (chaleur comptée positivement), s’il est accompagné d’absorption d’énergie thermique.

- Un phénomène est **exothermique** (chaleur comptée négativement), s’il est accompagné de dégagement d’énergie thermique.

==============================================================================

**Exercices d'application :**

**EX1 : Une masse de gaz occupe à 25°C un volume de 2 litres, sous P1 = 1 atm. Quel volume occupera ce gaz à 25°C et P2 = 12 atm?**

**-** T = cte = 25°C : transformation isotherme.

**Etat 1 : Etat 2 :**

T1 = 25°C T2 = T1 = 25°C

V1 = 2 l V2 = ?

P1 = 1 atm P2 = 12 atm

On applique la loi de Boyle Mariotte: PV = cte

P1 V1 = nRT P2 V2 = nRT

==> P1 V1 = P2 V2  d’où V2 = V1.(P1 / P2) ==> **V2 = 0,61 l**

**EX2 : Une masse d’air occupe un volume de 10 litres à 300°K et P1 = 1 atm. Quel volume occupe ce gaz à 520°K et à la même pression (1 atm) ?**

 **-** P = cte = 1atm: On applique la loi de gay Lussac: V/ T = cte

P1 V1 = nRT1 et P1 V2 = nRT2

==> V1 / T1 = V2 / T2 d’où V2 = V1.(T2 /T1) ==> **V2 =17,33 l**

**EX3 : Une masse de gaz occupe un volume de 825 cm3 à0,556 atm et 30°C. Quelle sera la nouvelle pression si le volume devient 1000 cm3 et la température 20°C?**

Pour les gaz parfaits PV / T = cte

P1 V1  / T1 = P2 V2 / T2

P2 = P1.(T2/T1) . (V1 / V2) ==> **P2= 0,306 atm**

**EX4 :Un réservoir en acier contient du méthane à 27°C et 12 atmosphères. Calculer la pression interne quand le réservoir est chauffé à 100°C.**

P1 V1  / T1 = P2 V2 / T2 ici V1 = V2==> relation de Charles

 (V du réservoir est constant)

P1 / T1 = P2 / T2 ==> P2 = P1 (T2 /T1)

T2 = 373 K ; T1 = 27°C = 300 K ==> **P2 = 14,92 atm**

**EX5 : On transfère 2500 L de dioxyde de soufre gazeux (SO2) d’un réservoir à 20°C sous 2 MPa vers un réacteur chimique de 6000 L à 150°C. Quelle est la pression dans le réacteur ?**

P1 V1 = nRT1 et P2 V2 = nRT2 ==>    **P2=11,87 atm**

**EX6 : Un volume V de 1.5 litres contient les deux gaz néon (20Ne) et argon (40Ar) dont les poids respectifs sont m1 = 5g et m2 = 10g, sous une pression de 2.5 atm.**

**Calculer la température du mélange et les pressions partielles des deux gaz.**

T = PV / nR avec : n = n1 + n2 = m1 / 20 + m2 / 40 = 5 / 20 + 10 / 40 = 0.25 + 0.25 = 0.5 moles

T = 2.5x1.5 / 0.5x0.082 = 91.46 K soit ≈ **181.70°C**

Pi = Xi Pt , où Pi , Xi , Pt respectivement: pression partielle du gaz i, fraction molaire du gaz i , pression totale.

PNe = (n1 / n) Pt = (0.25/0.5)x2.5 = **1.25 atm**.

PAr  = (n2 / n) Pt = (0.25/0.5)x2.5 = 1.25 atm. Ou : PAr = Pt - PNe = 2.5 – 1.25 = **1.25 atm**