

Cours: Thermodynamique chimique (Master I Matériaux)

Thermos : chaud ; Dynamique : mouvement = transfère de chaleur

Pourquoi étudier la thermodynamique ?

La thermodynamique : est la science des **transformations thermodynamiques : chaleur - travail.**

C'est quoi la thermochimie?

La **thermochimie** est une branche de la thermodynamique (introduisant l'effet **thermique** (température)), traite les transferts de **matière** et/ou les échanges d'**énergie** au cours d'une transformation chimique.

C'est l'application des **lois de la thermodynamique** aux transformations chimiques.

C'est l'étude de la **transformation** d'une forme d'énergie à une autre.

L'énergie est la capacité à effectuer du **travail** ou à fournir de la **chaleur**.

Quelques questions :

- ó Comment se transforme l'énergie ?
- ó Qu'est-ce que la chaleur (énergie thermique) ?
- ó Tous les échanges sont-ils permis ?

Objectifs de ce cours :

- ó Comprendre comment les systèmes sont décrits par la thermodynamique.
- ó Acquérir les concepts fondamentaux de la thermodynamique.
Ces principes comptent parmi les plus importants de la physique et s'appliquent à toutes les échelles !
- ó Connaître l'origine et l'application des formules pratiques.

Chapitre I : Objet et définition de la thermodynamique, premier principe

I.0. Introduction

La thermodynamique, branche essentielle de l'énergétique, est la science qui étudie les lois qui précèdent aux échanges d'énergie; notamment celles qui concernent les transformations de l'énergie calorifique ou thermique en une autre forme d'énergie (mécanique, chimique, etc.)

La thermodynamique est basée sur quatre principes fondamentaux.
(Le principe zéro, le premier principe, le second principe et le troisième principe)

La thermodynamique est la science des *échanges d'énergie* entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de **transformations**.

Elle ne s'intéresse pas aux *mécanismes réactionnels* élémentaires qui dirigent ces transformations, ni à la *vitesse* à laquelle les systèmes évoluent.

A quoi sert la thermodynamique ?

Tous les processus naturels sont soumis aux lois fondamentales de la thermodynamique.

C'est l'étude des relations entre les différentes formes d'énergies et des transformations de ces énergies.

C'est quoi la thermodynamique chimique ou thermochimie ?

Etude de l'énergie présente **dans les réactions chimiques**.

L'objet de la thermochimie, c'est de :

- **Déterminer** les quantités de chaleur mises en jeu au cours d'une réaction chimique, dans des conditions expérimentales données.
- **Prévoir** si une transformation chimique est thermodynamiquement possible dans des conditions données.

Quelques définitions :

- les états de la matière (liés à la cohésion entre les atomes ou molécules)
 - **l'état gazeux**: occupe le volume proposé
 - **l'état liquide**: prend la forme proposée
 - **l'état solide**: garde sa forme
- les corps (molécules toutes identiques)
 - **corps simple** (atomes tous identiques) ex : H₂, N₂, C, Fe, O₃ .
 - **corps composé** (atomes différents) ex : NaCl , H₂SO₄, HCl, CH₄.
- les mélanges (molécules différentes)
 - **homogènes** (propriétés identiques en tout point) ex : eau + NaCl simple et complexe
 - **hétérogènes**. ex : eau + huile
- les phases (molécules identiques ou différentes)
 - **gazeuse**
 - **liquides**
 - **solides**

I.1. Grandeurs caractéristiques, état d'un système

I.1.1. Systèmes thermodynamiques

Le **système** : portion de l'univers qu'on choisit d'étudier. Défini par la quantité de matière qu'il contient, par l'**état** dans lequel se trouve cette matière, et par les **paramètres** qui définissent cet état. Ex : un solide **Fe**, un liquide **l'eau**, un gaz **O₂**, un mélange.....

La **phase** est une portion de système à l'intérieur de laquelle les propriétés physico-chimiques demeurent constantes : une phase est caractérisée par sa **composition** et son **état** monophasé et multiphasé.

Un **constituant** = un corps

Système **homogène** : une seule phase. Ex : le mélange de gaz, le mélange de liquides parfaitement miscibles. Ex: Eau + Alcool

Système **hétérogène** : plusieurs phases. Ex : le mélange de liquides non miscibles. tous les solides ne sont pas miscible. Eau + huile

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps (aucun transfert entre le milieu extérieur et le système n'a lieu) . L'équilibre thermodynamique est alors à la fois mécanique ($P = cte$), thermique ($T = cte$) et chimique ($C = cte$). Si au moins un paramètre change, il y a donc une transformation du système.



Le **milieu extérieur** est tout ce qui n'est pas le système.

Comment peut être un système ?

- **isolé** : pas d'échange d'énergie ni de matière. Ex : un thermose
- **fermé** : pas d'échange de matière. échange d'énergie. Ex : un radiateur
- **ouvert** : échange d'énergie et de matière. Ex : un verre d'eau

un système est **stable** ou en état **d'équilibre vrai** s'il ne peut subir aucune évolution tant que les conditions expérimentales (T,P,.....) restent inchangées.

un système est **instable** s'il évolue spontanément dans les conditions expérimentales considérées.

un système est **métastable** ou en état de **faut équilibre** s'il peut se transformer (évoluer) en présence d'agent d'activation(Température, lumineuse, catalyseur)

Un système est à l'**équilibre stable** : propriétés constantes dans le temps. Ex : eau + anhydride carbonique

I.1.2. Etat d'un système, variables et fonctions d'état

Pour définir l'**état d'un système** il faut être capable de préciser à chaque instant la valeur numérique de chacun des paramètres caractéristiques du système. Ex (P,T,V, n). Ces paramètres caractéristiques sont appelés **variables d'état**.

Ce sont les grandeurs qui permettent de définir l'état d'un système :

$$(m, n, V, P, T, C)$$

Elles sont extensives quand elles dépendent de la **quantité de matière** du système (V, m, n). Intensives, dans le cas contraire (T, P, C).

- Une **grandeur intensive** est indépendante de la quantité de matière du système. Citons par exemple : T, P, S/n..(**indépendantes de la taille**).
- Une **grandeur extensive** est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système : V,n,S,Uí (**augmentent avec la taille**).
- Soit un système S obtenu par la réunion de deux sous-systèmes S_A et S_B de même nature. La grandeur X est dite extensive si et seulement si :

$$X(S) = X(S_A \cup S_B) = X(S_A) + X(S_B)$$

Comment les reconnaître ?

- Exemple du mélange d'eau : additivité (extensive)
- Exemple des deux ballons : $P_t = P_{i1} + P_{i2} \neq P_1 + P_2$ (intensive)

En général les variables d'état dépendent les unes des autres : on dit qu'ils sont liés par une **fonctions d'état**.

I.1.3. Équations et fonctions d'état

É État thermodynamique:

ó Équation d'état = équation constitutive du système = relation entre T,P,V,n

Exemple : Si le système est un gaz parfait : (loi des G.P ou de Mariotte)

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ (équation d'état)}$$

où :

P est la pression du gaz en Pa, atm

V est le volume occupé par le gaz en m³, l

T la température en K

n est le nombre de moles du gaz

R est la constante des gaz parfaits, $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,

I.1.4. Variables thermodynamiques et unités

É T en K

É P en Pa (SI) , en bar , en atm ou en Torr

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, 1 \text{ Torr} = 1/760 \text{ atm}$$

É V en m³ (SI) ou en l ; 1 l = 1 dm³ = 10⁻³ m³

É n en mol/m³ ou mol/L

É Énergie: en J ou kJ/mol ou kcal/mol ou L.atm ou eV í

É $R = N_A k_B$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ou $\text{l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

R : constante des gaz parfaits :

$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ Si P(atm), V(L) et T(K)

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ Si P(Pa), T(K) et V(m³)

$R = 1,98 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sachant que: 1 cal = 4.18 J

Cas particuliers de la loi des gaz parfait

❖ Loi de Boyle-Mariotte :

- à $T = \text{cte}$:
$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

❖ Lois de Gay Lussac et Charles :

- à $V = \text{cte}$:
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$
- à $P = \text{cte}$:
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

I.1.5. Exercices d'application

Exercice 1

Calculer le volume molaire d'un gaz supposé parfait à 20°C et sous 1 atm.

Solution :

Loi des G.P : $PV = n R T$; molaire ($n = 1 \text{ mole}$).

on a $P = 1 \text{ atm}$ et $T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$ donc $V = nRT/P = RT$

$$= 0,082(20+273,15) = \mathbf{24,038 \text{ L}}$$

Exercice 2

Dans un procédé de synthèse industrielle, le diazote est chauffé à 500 K dans un récipient de volume constant. Si initialement, le gaz est introduit à 100 atm et à 300 K .

Quelle pression exerce-t-il à la température de synthèse ?

Solution :

(état initial) $P_i V = nRT_i$ et (etat final) $P_f V = nRT_f$;

(Du faite que: $v = \text{cte}$ et $n = \text{cte}$)

donc : $P_f = P_i T_f / T_i$, $P_i = 100 \text{ atm}$, $T_f = 500 \text{ K}$ et $T_i = 300 \text{ K}$. **$P_f = 166 \text{ atm}$.**

Fonction d'état: Propriété du système ne dépendant que de son état actuel, pas de son histoire(pas de chemin suivi).

Fonction de passage: dépend de l'histoire et du déroulement d'un processus (du chemin suivi)

Ex: W (travail), Q (chaleur)

Processus: chemin suivi dans une transformation

○ Cyclique: état final = état initial

I.1.6. Evolution des systèmes thermodynamiques

I.1.6. 1. système isolé

- s'il est à l'équilibre rien ne se passe. Ex : **un même poids dans une balance.**
- s'il n'est pas à l'équilibre, il va évoluer **spontanément** vers un état d'équilibre selon un **processus naturel irréversible**. Ex : **corps chaud dans la nature.**

I.1.6. 2. système fermé

Si l'échange de l'énergie, il faut envisager deux possibilités :

- le système évolue *spontanément selon un processus naturel irréversible* jusqu'à un nouvel état d'équilibre stable. *On ne peut pas l'arrêter ni l'inverser.*
- le système évolue *infiniment lentement selon une transformation quasi-statique*, dans un processus *réversible*. *Tous les états intermédiaires sont des états à l'équilibre.*

transformations quasi-statiques :

une transformation quasi-statique est une transformation au cours de laquelle le système passe par une suite d'états d'équilibre **infiniment proches** avec le milieu extérieur .

Exemple: de l'eau dans la cocotte minute.

L'énergie qui s'échange au cours de la transformation des systèmes fermés peut être sous deux formes :

-l'énergie calorifique : celle qui fait intervenir la chaleur;

- l'énergie mécanique : prise au sens large, incluant toutes les autres formes d'énergie connues (toute formes d'énergie autre que le calorifique (thermique)).

Concernant les transformations que peut subir un système, nous nous intéresserons plus spécialement aux transformations :

à volume constant (**isochore**) : $V_f = V_i = Cte$

à pression constante (**isobare**) : $P_f = P_i = Cte$

à température constante (**isotherme**): $T_f = T_i = Cte$

Transformation **adiabatique** : $\delta Q = 0$

I.2.. Représentations graphiques des évolutions d'un système

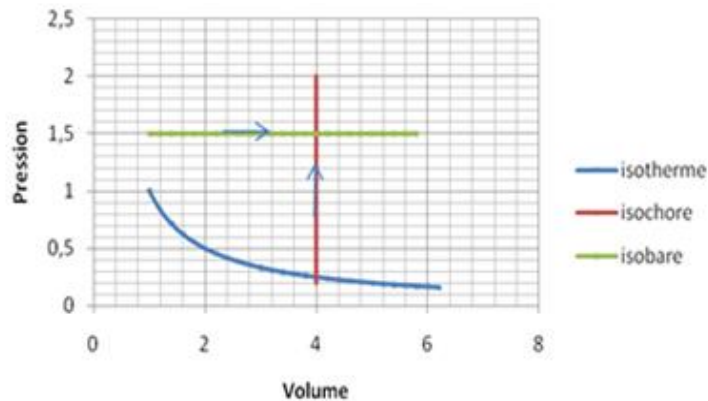


Fig.1. Transformation d'un système

I.3. Chaleur et température

la chaleur s'écoulera d'une partie à l'autre. On dit que la chaleur est transférée spontanément de la partie la plus chaude, à la plus froide. Cet écoulement se poursuivra jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. Les parties en contact seront alors à **la même température (liée à la sensation)**.

Une variation de la température d'un corps est l'effet d'un échange de la chaleur.

Lorsque deux corps sont à la même température après un échange de chaleur, on dit qu'ils sont en équilibre thermique (une fois cet équilibre est atteint, aucun échange ne peut avoir lieu). - L'équilibre thermique est transitif : si un corps A est en équilibre thermique avec un corps B, et si B est en équilibre thermique avec un corps C, alors A est en équilibre thermique avec C : **principe zéro de la thermodynamique**

I.3.1. Notion de température

La température est liée au degré d'agitation moléculaire de la matière. Si la vitesse V_i des molécules et donc leur énergie cinétique E_i augmentent, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand.

A la température 0K (**Zéro absolu à -273°C**), les atomes et les molécules qui constituent la matière sont figées.

I.3.2. Echelles de température

L'échelle Celsius (°C) : La valeur 0 °C correspond à la température de la glace fondante. La valeur 100 °C correspond à la température de l'eau à l'ébullition sous la pression atmosphérique normale de 1013 hPa. On définit 1 °C comme la subdivision régulière entre ces deux dernières températures de référence.

L'échelle Kelvin (K) : La valeur 0 K est dite zéro absolu: c'est la température où il n'y a plus d'agitation thermique des particules, et on ne peut plus abaisser la température en dessous de cette valeur. La correspondance avec l'échelle Celsius est : $T (K) = T (°C) + 273,15$ le zéro absolu (0K) correspond à 273,15 °C .

L'échelle Fahrenheit (°F) : La correspondance avec l'échelle Celsius est : $T (°F) = 9/5.T (°C) + 32$.

I.4. Chaleur et travail

I.4.1. Equivalence chaleur - travail

L'énergie "**échangeable**" entre le système et le milieu extérieur peut se manifester sous différentes formes : énergie **calorifique, mécanique, électrique et lumineuse**... Toutes ces énergies peuvent se transformer les unes dans les autres.

- On s'intéressera particulièrement à la chaleur et au travail dû aux forces de pression.

En toute rigueur, il convient de distinguer:

- le **travail** qui est un phénomène de nature **mécanique**, tandis que la chaleur est un phénomène de nature **thermique**.

Procédant à l'expérience suivante(exp de Joule) : partant de l'état initial (1L d'eau, T = 25°C),

P = 1atm) vers l'état final (1L d'eau, T = 100°C , P = 1atm) par :

- 1 - Chauffage
- 2 - Travail électrique
- 3 - Agitation

On arrive au même résultat (l'eau bouillante à 100°C) d'où la conclusion que le travail et la chaleur sont **de même nature** et peuvent **s'exprimer avec une même unité**.

I .4 .2. Echange de chaleur Q

Liée aux notions de **chaleur perçue** et de **température**.

Généralement, l'échange de chaleur est la conséquence d'une différence de température (des corps chauds vers les corps froids).

Mais attention :

- un échange de chaleur ne s'accompagne pas obligatoirement d'une différence de température (transformation **isotherme**),
- une différence de température n'est pas forcément due à un échange de chaleur (transformation **adiabatique**),

La chaleur Q est une forme d'énergie qui se manifeste au cours d'une **transformation chimique** ou lors d'un **changement de phase (ou d'état)**. On la perçoit généralement par **une variation de température**.

Cette énergie passe d'un corps le plus chaud vers un corps le plus froid. Le transfert de chaleur cesse lorsque les deux corps sont à la même température : ils sont en **équilibre thermique** : $Q_i = 0$

Remarque importante:

Le travail est un mode de transfert ordonné de l'énergie

La chaleur est un mode de transfert désordonné de l'énergie

Chaque substance est caractérisée par **sa capacité** d'absorber ou de céder une quantité de chaleur : **Capacité thermique ou chaleur spécifique** de Symbole (C).

On admet que la quantité de chaleur reçue par un corps à **pression constante** se traduisant par une variation de température dT, **sans changement d'état**, est de la forme :

$$Q = m \cdot c \cdot dT \quad (\text{si } c \text{ en } J.K^{-1} \cdot g^{-1}) / \text{massique}$$

$$Q = n \cdot c' \cdot dT \quad (\text{si } c' \text{ en } J.K^{-1} \cdot mol^{-1}) / \text{molaire}$$

avec **m** la masse du corps (**n** nombre de mole), **c** chaleur massique (caractéristique du corps)

Si un corps échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur sans changement d'état; la quantité de chaleur échangée est proportionnelle à la masse du corps, à la variation de température et à la capacité calorifique à V = Cte (C_v) et à P = Cte (C_p).

C_p et C_v dépendent de T et de l'état physique du corps (liquide, gaz, solide).

Si P = Cte ,
$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \cdot dT$$

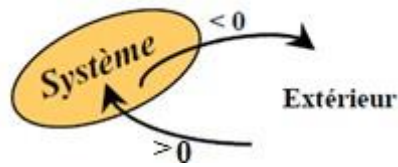
Si V = Cte,
$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_v \cdot dT$$

Exemple : $C_p(H_2O)_{\text{liquide}} = 4.18 \text{ J/g}$; $C_p(H_2O)_{\text{glace}} = 2.1 \text{ J/g.K}$ et $C_p(H_2O)_{\text{gaz}} = 1,9 \text{ J/g.K}$.

Rappel du convention de signe pour les échanges d'énergie :

- ce qui entre dans le système : positif
- ce qui sort du système : négatif

. Convention de signe.



Quand il y a changement d'état, la quantité de chaleur reçue par un système s'écrit :

$$Q = m \cdot L$$

où L est la chaleur latente massique de **changement d'état**.

Remarque : un changement d'état se déroule à $T = Cte$

Exemple 1 : T_{vap} de l'eau = $100^\circ C$

Exemple 2 : Un corps froid (m_f, T_f, C_f) + un corps chaud (m_c, T_c, C_c), $T_e = T$ équilibre

Equilibre thermique : $Q_i = 0$

$Q_f > 0$ le corps froid reçoit la chaleur , $Q_c < 0$ le corps chaud fournit de la chaleur

$$Q_f + Q_c = 0 \quad (Q_f = - Q_c) \quad m_f C_f (T_e - T_f) + m_c C_c (T_e - T_c) = 0$$

$$T_e = (m_f C_f T_f + m_c C_c T_c) / (m_f C_f + m_c C_c) .$$

$$T_f < T_e < T_c$$

I.4.3. Travail mécanique

Exemple: un gaz dans un piston.

Travail (énergie) = force x déplacement :

$$W = - P_{ext} \cdot dV \quad (\text{travail reçu})$$

Trois remarques sont à noter :

- Le signe (-) du fait que : W et dV sont de signe contraire
- L'indice ext = la réversibilité
- L'emploi de : W est une fonction d'état.

Cas particuliers :

- si la pression extérieure reste constante pendant la transformation:

$$W_{\text{irr}} = - P_{\text{ext}} \cdot (V_B - V_A) \text{ ou } W_{\text{irr}} = - P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

- si la transformation est réversible : $T = \text{constante}$ et $P = P_{\text{ext}}$ à tout instant

.pour une mole de gaz parfait :

$$W_{\text{rév}} = - P \cdot dV = - RT dV/V \Rightarrow W = RT \ln (V_A/V_B)$$

Conséquence :

Le travail n'est pas une fonction d'état : le travail reçu par le système ne dépend pas seulement de l'état initial A et de l'état final B, mais aussi du chemin suivi lors du processus.

Exemple : détente réversible ou irréversible, diagramme de Clapeyron

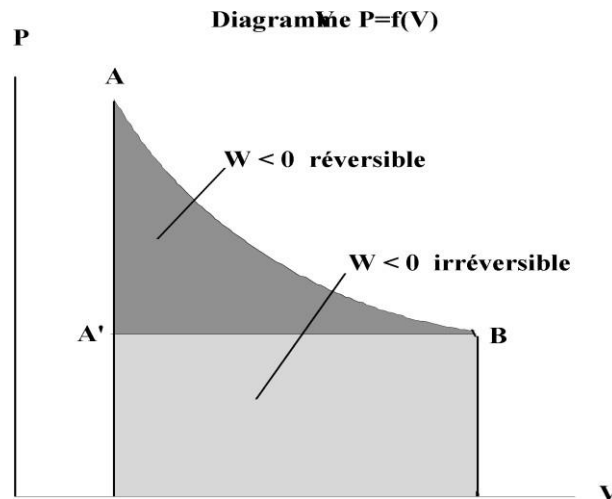


Fig.2. Diagramme $W_{\text{rév}}$ et W_{irr}

Les différentes notations doivent être utilisées à bon escient :

Éla notation **d** est réservée à la différentielle d'une fonction d'état. dX représente la variation infinitésimale d'une grandeur X qui est une **fonction d'état** ;

Éla notation δ représente la variation infinitésimale d'une grandeur **qui n'est pas une fonction d'état** (transfert mécanique, transfert thermique) ;

Éla notation Δ représente la variation non infinitésimale d'une fonction d'état (**entre un état initial et un état final**) ;

Éla notation $\frac{\partial U}{\partial x}$ est réservée à la **dérivée partielle** de la fonction d'état **par rapport à la variable x** (il faut préciser la ou les variables bloquées lors de cette opération).

Ce n'est pas un infiniment petit.