



Chapitre 1 : Introduction et terminologie de la thermodynamique chimique

1. Introduction

La thermodynamique est une science qui traite des transformations de l'énergie. Elle s'intéresse aux propriétés énergétiques liées à la transformation physique (changement d'état, production de travail ou de chaleur) ou chimique (réaction chimique) de la matière. Elle se propose d'évaluer les échanges d'énergie et de matière entre le milieu extérieur et le système. Elle étudie les lois qui gouvernent les échanges d'énergie.

La transformation de la matière comprend deux niveaux de réalité :

-  une réalité non observable directement qui constitue l'aspect **microscopique** de la matière (atome, molécules, interaction atomique, réorganisation atomique) : la thermodynamique **statistique**.
-  une réalité observable et donc mesurable qui constitue l'aspect **macroscopique** de la matière (température, pression, volume) : la thermodynamique **classique**.

Le présent cours portera exclusivement sur la thermodynamique classique. La thermodynamique classique ne s'intéresse qu'à l'aspect macroscopique (approche phénoménologique) :

- Elle est indépendante de toute hypothèse concernant la structure de la matière.
- Elle se réfère uniquement aux états d'équilibre des systèmes.
- Elle ne s'occupe que des bilans des transformations.
- Elle porte ainsi sur les caractéristiques de l'état initial et de l'état final d'un système ou d'une transformation.
- Elle repose sur trois principes et ne fait pas intervenir la notion de temps.

Domaines d'utilisation de la thermodynamique :

- Industrie agroalimentaire
- Industrie pharmaceutique
- Industrie pétrolière
- Domaine de l'eau et de l'environnement

Dans ces domaines, la thermodynamique permet de

- Prévoir les conditions dans lesquelles une réaction est possible

- Prévoir les conditions dans lesquelles les composés chimiques sont en équilibres
- Juger la qualité de production dans un procédé industriel et améliorer la performance
- Calculer les bilans énergétiques

Les objectifs de la thermodynamique sont :

- + évaluer les échanges d'énergie lors d'une transformation (physique ou chimique).
- + prévoir si une transformation est possible ou non
- + si elle est possible quel est son aboutissement ?
- + décrire le système au terme de son évolution

2. Principales définitions

La thermodynamique a son langage propre à elle qu'il convient de spécifier.

2.1. Etat de la matière

Les trois états de la matière sont : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. La différence entre les trois états provient essentiellement de la force des interactions entre les espèces.

L'état solide est un état condensé plus ou moins ordonné (cristallin ou amorphe) : les constituants sont proches les uns des autres avec des espaces réguliers. Il existe une interaction forte entre les constituants.

L'état liquide : les constituants ne sont plus régulièrement espacés, ils peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres. Les interactions sont moins fortes. Il s'agit d'un état condensé et désordonné.

L'état gazeux : les constituants sont assez éloignés et les interactions sont faibles. Il s'agit d'un état non condensé et désordonné. Lorsque les interactions sont quasi nulles on considère le gaz est parfait. Quand la pression augmente suffisamment les interactions entre entités ne sont plus quasi négligeables : le gaz est dit réel.

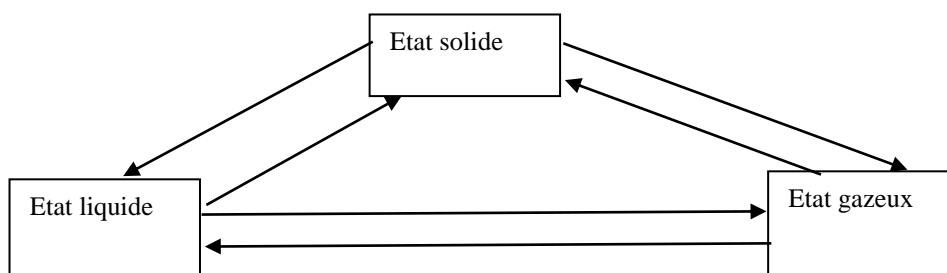


Figure 1.1. changement d'état de la matière

2.2. Système - milieu extérieur

En thermodynamique, l'univers est divisé en deux parties : la partie sur laquelle on travaille et le reste de l'univers. La partie sur laquelle on travaille est le **système thermodynamique** étudié. Le reste de l'univers constitue le **milieu extérieur** ou environnement.

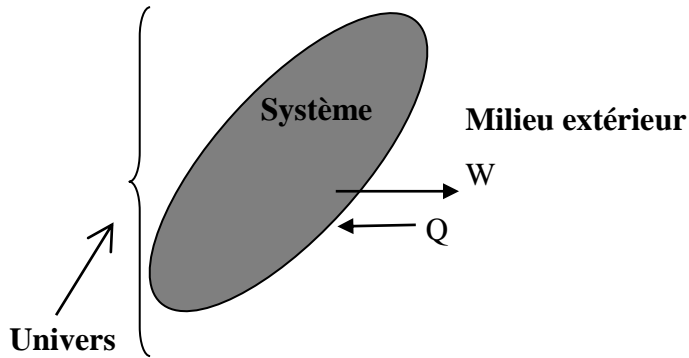


Figure 1.2. Sous ensemble thermodynamique de l'univers

En fonction des types d'échanges que le système étudié peut avoir avec son environnement on distingue principalement :

- ✚ **Système ouvert** : dans ce cas le système échange de l'énergie et de la matière.
Exemple : l'homme ; réaction chimique ouverte à l'air, cellule d'électrolyse.
- ✚ **Système fermé** : dans ce cas le système échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : poste radio ; circuit de refroidissement d'un réfrigérateur.
- ✚ **Système isolé thermiquement** ou encore système adiabatique : dans ce cas le système ne peut pas échanger de l'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : vase de Dewar.
- ✚ **Système isolé** : le système n'échange ni énergie ni matière avec son environnement.
Exemple : l'univers, le thermos.

2.3. Description d'un système

2.3.1. Etat physique d'un système

L'état physique d'un système est déterminé par les phases des diverses espèces le constituant. Un système monophasé est composé d'une seule phase. Une phase à plus d'un constituant. Si la composition de la phase est uniforme, le système est dit homogène. Si le système est constitué de plusieurs phases, le système est dit hétérogène. Une phase solide est représentée par (s), une phase liquide par (l) et une phase gazeuse par (g).
Exemple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

2.3.2. Variables d'états

L'état d'un système, représente la totalité des propriétés macroscopiques associées au système. La description de l'état du système se fait en spécifiant les valeurs d'un certain nombre de grandeurs mesurables du système. La description doit être totale et sans ambiguïté. Les grandeurs qui permettent de décrire l'état macroscopique du système sont appelées variables d'état ou paramètres d'état. Elles sont constantes pour chaque état et sont indépendantes des transformations antérieures éventuelles du système. La variation d'une variable d'état est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état initial à un état final. Les variables d'état les plus utilisées (physiques ou chimiques) sont : la masse(m), la pression (P), le volume (V), la concentration (C), la densité (d), la température (T), la masse volumique (ρ), la fraction molaire (χ_i), la fraction massique(w_i) etc.

$$\text{Etat i } (P_i, V_i, T_i, n_i, C_i \dots) \text{ et Etat f } (P_f, V_f, T_f, n_f, C_f \dots)$$

Fraction molaire

Fraction massique

Concentration

Pression partielle

Les variables d'état sont regroupées en deux catégories : variables extensives et variables intensives :

✚ les **variables extensives** : qui dépendent (proportionnelles) de la quantité de matière du système : *masse, nombre de mole, volume, charge électrique* Elles sont additives.

✚ les **variables intensives** : indépendantes de la quantité de matière du système : *masse volumique, pression, température, molarité*, Elles ont la même valeur en tout point du système. Une variable intensive est un facteur de qualité.

Certaines variables d'état sont liées entre elles :

✚ soit par des relations de définition : exemple $C = n/V$

✚ soit par des formules physiques appelées équations d'état : exemple équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ ou $(P + n^2a/V^2)(V-nb) = nRT$

Avec P la pression, T la température, R la constante des gaz parfait, n le nombre de moles, a et b sont des constantes dépendant de la nature du gaz

On peut définir complètement un système par un nombre limité de variables d'état. Ces variables sont des variables physiques (T, P, V) et chimiques (x_i , n_i , P_i) : il s'agit des variables de **GIBBS**.

2.3.3. Fonction d'état

Une fonction F des variables d'état (P,V,T...) est une fonction d'état, si la valeur prise par F, pour un état donné du système, dépend seulement des variables d'état et ne dépend pas des transformations subies précédemment par le système.

Une fonction d'état F(P,T,V) a les propriétés suivantes :

✚ Soit une fonction d'état F(x,y) des variables x et y, une transformation infiniment petite (infinitésimale) ou élémentaire dF de cette fonction est une différentielle totale exacte :,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

✚ Pour une fonction d'état F(x,y), dF (ou ΔF d'une transformation finie) est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation. Elle est entièrement définie par l'état initial et l'état final du système :

$$\int_{\text{etat1}(x_1, y_1)}^{\text{etat2}(x_2, y_2)} dF(x, y) = F(\text{etat2}(x_2, y_2)) - F(\text{etat1}(x_1, y_1))$$

Pour F(x,y) fonction d'état la relation d'Euler est respectée.

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)$$

Exercice d'application 1.1

1. Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) : T = 273 K et P = 1atm, calculer la valeur de R constante des gaz parfaits en *Latm.K⁻¹.mol⁻¹* ; *J.K⁻¹.mol⁻¹* ; *Cal.K⁻¹.mol⁻¹*. 1atm=1,013 10⁵Pa = 760 mmHg.
2. Au laboratoire un bon vide correspond à 10⁻⁶ mmHg à 25°C. Quel est le nombre de molécules restantes par cm³ ?

3. Transformations thermodynamiques

3.1. Convention de signe

L'échange d'énergie ou de matière entre le système et le milieu extérieur s'exprime algébriquement. Par convention :

- + L'énergie ou la matière reçue (gagnée) par le système est comptée positivement.
- + L'énergie ou la matière cédée (perdue) par le système est comptée négativement.

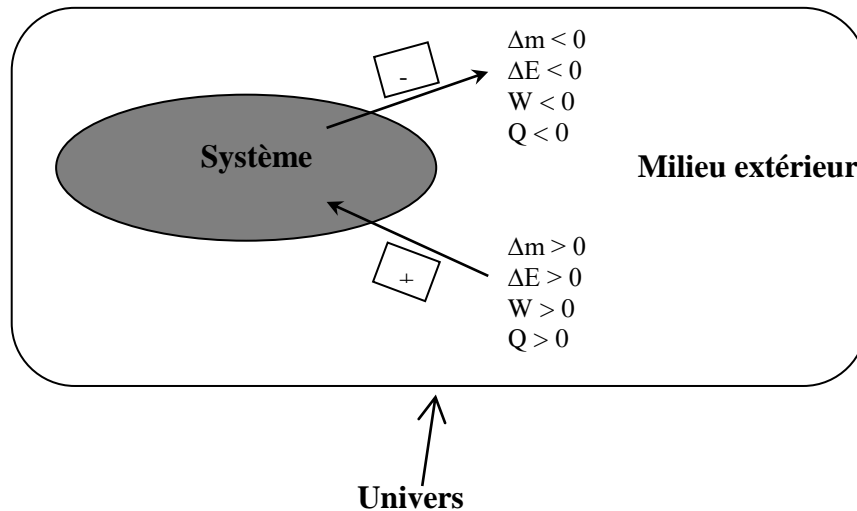


Figure 1.3. : Convention de signe en thermodynamique

- + Si $Q > 0$ alors la chaleur pénètre dans le système : c'est le cas des réactions chimiques endothermiques
- + Si $Q < 0$ alors la chaleur quitte le système : c'est le cas des réactions chimiques exothermiques
- + Si $W > 0$, le travail est produit par l'extérieur : c'est le cas des systèmes récepteurs, exemple compression d'un gaz
- + Si $W < 0$, le travail est produit par le système : cas des systèmes moteurs, exemple détente d'un gaz

3.2. Etat d'équilibre

Un système sera dans un état d'équilibre, lorsque les variables d'état ont la même valeur en tout point du système et restent constantes au cours du temps. Le système peut faire l'objet d'une description mathématique précise parce qu'il possède un ensemble de propriétés identifiables et reproductibles. Un système physico-chimique sera dit en :

- ✚ équilibre thermique : la température T est identique et constante en tout point du système,
- ✚ équilibre mécanique : la pression est identique et constante en tout point du système ou la résultante des forces appliquées au système est nulle,
- ✚ équilibre chimique : la composition chimique est identique et constante en tout point du système.

3.3. Transformations

Une transformation thermodynamique est le passage (évolution) d'un état thermodynamique initial vers un autre état final thermodynamique. Une transformation est l'évolution d'un système au cours du temps des suites de perturbations extérieures, (échanges d'énergie thermiques et d'énergie mécanique, ajout ou extraction de matière).

Quand on change la valeur d'une au moins des variables d'état d'un système en équilibre, celui subit une transformation et atteint un nouvel état d'équilibre. Passer d'un état d'équilibre i (initial) caractérisé par (P_i, V_i, T_i, \dots) à un état d'équilibre f (final) caractérisé par (P_f, V_f, T_f, \dots) est une transformation.

L'évolution d'un système entre deux états d'équilibre E_i et E_f peut s'effectuer de façon spécifique :

- ✚ A température constante la transformation est dite **isotherme**
- ✚ $T_i = T_f$ la transformation est **monotherme**
- ✚ A pression constante la transformation est dite **isobare**
- ✚ $P_i = P_f$, la transformation est **monobare**
- ✚ A volume constant la transformation est dite **isochore**
- ✚ Sans échange de chaleur ($Q = 0$) entre le système et son milieu extérieur la transformation est dite **adiabatique**.

Toutes les transformations peuvent être réalisées de façon réversible ou de façon irréversible.

3.4. Transformation irréversible (brutale)

On passe brutalement de l'état initial E_i à l'état final E_f en une ou plusieurs étapes sans retour possible à l'état initial. L'état initial ne peut être retrouvé que par modification de l'entourage. Les différences entre les valeurs prises par les variables d'état des étapes successives sont importantes. Toutes les transformations réelles ou naturelles sont irréversibles. C'est une transformation naturelle, réelle, spontanée, rapide, brutale, brusque : système passe de E_i à E_f sans retour à E_i

3.5. Transformation réversible (infiniment lente)

Elle est quasi statique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une succession d'états d'équilibre très rapprochés obtenus infiniment lentement entre l'état initial E_i à l'état final E_f . Entre deux états voisins, les variables d'état varient de quantité infinitésimale et il est toujours possible de revenir à l'état d'équilibre précédent par un changement infiniment petit des variables d'état.

À tout moment les variables d'état du système, ne diffèrent éventuellement, de celles du milieu extérieur que de quantités infinitésimales.

Ainsi défini, il s'agit d'une transformation idéale, irréalisable en pratique (imaginaire, théorique).

4. Travail - Energie - Chaleur

4.1. Définition

Travail, chaleur et énergie sont les trois concepts fondamentaux de la thermodynamique.

✚ **Travail (W)** : Il y a travail lorsqu'on peut utiliser le processus pour déplacer verticalement un poids dans le milieu extérieur (ME).

Si le poids est soulevé, le travail est effectué (fourni ou cédé) par le système. Quand le poids est abaissé, le travail est exercé sur le système qui le reçoit.

✚ **Energie (E)** : C'est la capacité d'effectuer un travail. Lorsqu'on fournit du travail à un système isolé, on augmente sa capacité à effectuer du travail donc son énergie. De même lorsqu'un système effectue (cède) du travail, son énergie diminue car par la suite il ne peut effectuer qu'un travail moindre.

✚ **Chaleur (Q)** : Expérimentalement, il est prouvé que l'énergie, c'est-à-dire la capacité à produire du travail d'un système peut être modifiée par autre chose que du travail. En effet lorsqu'il existe une différence de température entre un système et son milieu extérieur, il peut y avoir variation de l'énergie du système dès qu'il est mis en contact thermique avec le milieu extérieur. La variation d'énergie du système sous l'effet d'une différence de température est la chaleur échangée avec le milieu extérieur.

W et Q sont des formes d'énergie ; ce sont des moyens équivalents d'échanger de l'énergie, le système est donc aveugle au type de transfert travail ou chaleur (stocker sous formes d'énergies) tout comme la banque accepte les dépôts sous diverses monnaies ou devises.

4.2. Energie thermique : expression de Q

Expérimentalement on montre que lorsque la température d'un corps passe de T_i à T_f , il se produit un échange de chaleur Q entre le système et son milieu extérieur. Cette quantité de chaleur est proportionnelle à la variation de température et à la masse du corps. Pour une variation élémentaire de température dT , la quantité élémentaire de chaleur δQ échangée est donnée par :

$$\delta Q = m c_m dT$$

Le coefficient de proportionnalité « c_m » est par définition la capacité thermique massique ou chaleur massique. Il correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'une masse de 1 kg du corps considéré. Il est exprimé en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

La capacité thermique massique est différente de la capacité thermique molaire et de la capacité thermique :

✚ La capacité thermique (calorifique) molaire « C_M » est la quantité de chaleur qu'il faut pour élever de 1 degré la température d'une mole du corps considéré : $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

✚ La capacité thermique (calorifique) « c » est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de la totalité de corps : $J.K^{-1}$.

✚ La chaleur spécifique d'un corps « c » est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1g de ce corps : $J.g^{-1}.K^{-1}$.

$$c_m = \left(\frac{1}{m} \right) \left(\frac{dQ}{dT} \right) \quad C_M = \left(\frac{1}{n} \right) \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

Pour une transformation effectuée à volume constant on parle de capacité thermique à volume constant : c_v pour massique et C_v pour molaire. De même pour une transformation à pression constante on utilise c_p pour massique et C_p pour le molaire.

La quantité totale de chaleur échangée Q est donnée par la relation : $Q = \int_{T_i}^{T_f} m.c_m dT$

Exercice d'application 2

1. On mélange 50g d'eau à 100°C avec 10g d'eau à 80°C. Quelle est la température finale du mélange ? on donne la chaleur spécifique de l'eau c égale 1Cal/°/g.

2. On chauffe de 25 °C à 125°C une plaque d'aluminium de 1,350 kg sous la pression atmosphérique. Calculer la quantité de chaleur reçue par la plaque d'aluminium. $C_p(Al) = 20,7 + 12,4.10^{-3}T$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

4.2.1. Chaleur de changement d'état

Il arrive que l'échange de chaleur entre le système et son milieu extérieur ne soit pas accompagné de variation de température. Dans ce cas il en résulte un changement d'état. La quantité de chaleur ainsi échangée est appelée **Chaleur latente** de changement d'état, d'où les termes :

- ✚ Chaleur latente de fusion (solide \Leftrightarrow liquide)
- ✚ Chaleur latente de vaporisation (liquide \Leftrightarrow gaz)
- ✚ Chaleur latente de sublimation (solide \Leftrightarrow gaz)
- ✚ Chaleur latente de changement de variété allotropique (forme cristalline 1 \Leftrightarrow forme cristalline 2)

Pour un système gazeux caractérisé par P, V, T, deux variables suffisent pour définir l'état du système compte tenu de l'existence de l'équation d'état $PV = nRT$, ce qui permet de définir 3 groupes de variables (P,V) (P,T) et (V,T).

Compte tenu de l'importance de la température en thermodynamique nous utiliserons plus fréquemment les couples de variables (P,T) et (V,T) par conséquent nous aurons :

$$Q = f(P,T) \text{ ou } Q = f(V,T)$$

Soient

$$Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T dP$$

ou

$$Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T dV$$

Par identification on déduit :

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

$$h = \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T \quad l = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T$$

C_P et **C_V** sont les capacités calorifiques molaires à pression constante et à volume constant.

h et **l** sont les chaleurs latentes c'est-à-dire les quantités de chaleur pour augmenter d'une unité la pression ou le volume du système. Cette variation de pression ou de volume est consécutive à un changement d'état.

$$\begin{aligned} \text{✚ Pour } n \text{ moles : } \delta Q &= nC_P dT + nh dP & \text{et} & & \delta Q &= nC_V dT + nl dV \\ \text{✚ Pour une mole : } \delta Q &= C_P dT + h dP & \text{et} & & \delta Q &= C_V dT + l dV \end{aligned}$$

La quantité de chaleur échangée entre un système et son milieu extérieur qui accompagne une transformation est mesurée par calorimétrie. La quantité Q de chaleur à déterminée est fournie au calorimètre, vase muni d'un agitateur et d'un thermomètre qui sont les accessoires du calorimètre. Dans le calorimètre est introduite une masse m d'eau ou de tout autre fluide de chaleur spécifique c . Q est fournie au calorimètre et son contenu.

$$\text{Alors on peut écrire : } Q = Q_{\text{eau}} + Q_{\text{calo}}$$

où Q_{eau} et Q_{calo} sont respectivement les chaleurs absorbées par l'eau et le calorimètre et ses accessoires.

En calorimétrie, il est souvent indiqué la masse μ d'eau qui pour une même variation de température absorbe la même quantité de chaleur Q_{calo} que le calorimètre et ses accessoires. μ est appelé valeur en eau du calorimètre.

$$\text{Il vient : } Q_{\text{eau}} = c.m.(T_f - T_i) \text{ et } Q_{\text{calo}} = c. \mu.(T_f - T_i)$$

Et finalement

$$Q = c.(m + \mu)(T_f - T_i)$$

4.3. Expression du travail

L'énergie mécanique ou travail « W » est défini comme le produit d'une force par un déplacement. La force pouvant être : une force de pression, une force électrique, magnétique, etc..., on parlera de travail des forces de pression, de travail électrique, magnétique, etc.... En chimie les formes de travail souvent rencontré sont le travail des forces de pression, et le travail électrique.

Soit une masse m de gaz enfermé dans un cylindre par un piston de surface S . on peut appliquer au système une compression (cas de F_1) ou laisser le gaz se détendre (cas de F_2).

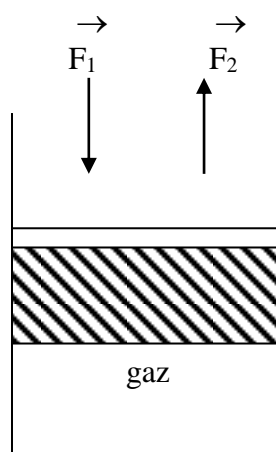


Figure 1. Travail d'un gaz enfermé par un piston

Le travail élémentaire δW correspondant à un déplacement élémentaire dl du piston sous l'action d'une force F est donné par :

$$\delta W = F \cdot dl.$$

Si la force exercée est une force de pression alors $F = P_{\text{ext}} \cdot S$ d'où :

$$\delta W = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dl = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

✚ Si $dV > 0$ alors $V_f > V_i$ cette situation correspond à une détente et c'est l'application de la force F_2 . Le travail W est cédé par le système, $W < 0$ et on aura alors :

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

✚ Si $dV < 0$ alors $V_f < V_i$ cette situation correspond à une compression et c'est l'application de la force F_1 . Le travail est reçu par le système, $W > 0$ et on aura :

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

En conclusion, pour une transformation élémentaire : $\delta W = -PdV$

W n'est pas une fonction d'état. Sa variation dépend du chemin suivi.

Considérons le système précédant avec n moles d'un gaz parfait enfermé dans le cylindre à l'état initial $E_i(P_i, V_i, T_i)$. Considérons le passage isotherme de ce système vers un état final $E_f(P_f, V_f, T_f)$. Cette transformation peut se faire de façon réversible ou irréversible.

4.3.1. Détente isotherme réversible

La transformation s'effectue à travers une succession d'étapes très proches les unes des autres. A tout état d'équilibre la pression intérieure (pression du gaz) est équivalente à la pression extérieure.

$$\delta W_{\text{révers}} = -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{gaz}} dV$$

$$\text{or } P_{\text{gaz}} V = nRT$$

$$\delta W = -P_{\text{gaz}} dV = -nRT \frac{dV}{V}$$

Ainsi de suite pour passer de l'état i à l'état f en passant par les différents états d'équilibre, cela se ramène à parcourir l'isotherme définie pour T fixée. Et donc :

$$W_{\text{révers}} = \int_{V_i}^{V_f} -nRT \frac{dV}{V}$$

$$W_{révers} = \int_{V_i}^{V_f} -nRT \frac{dV}{V} = \text{Aire IV}_i\text{V}_f\text{F}$$

$W_{révers}$ est graphiquement représenté par l'aire délimitée par $\text{IV}_i\text{V}_f\text{F}$.

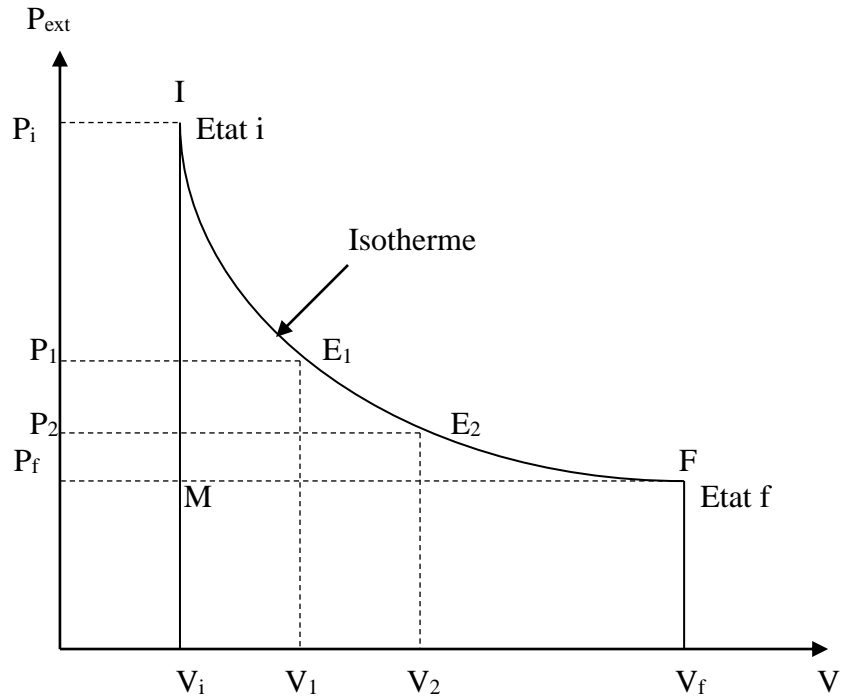


Figure 2.2. Travail en détente isotherme réversible

Par le calcul :

$$W_{révers} = \int_{V_i}^{V_f} -nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f}$$

4.3.2. Détente isotherme irréversible

La transformation s'effectue brutalement de I à M (à volume constant) puis le gaz se détend de V_i à V_f à pression constante. La pression extérieure correspond à la pression finale P_f .

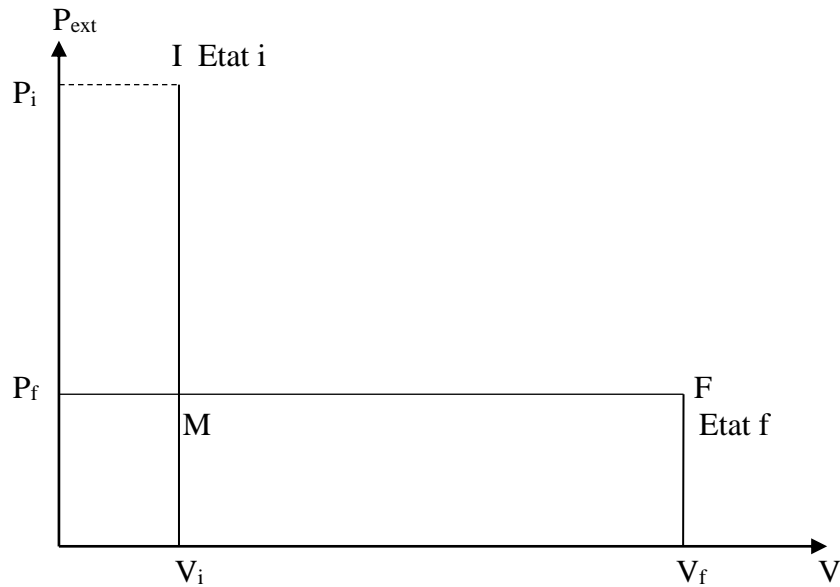


Figure 2.3. Travail en détente isotherme irréversible

$$\delta W_{\text{irrévers}} = -P_{\text{ext}} dV = -P_f dV$$

$$W_{\text{irrévers}} = \int_{V_i}^{V_f} -P_f dV = -P_f \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_f (V_f - V_i)$$

$$W_{\text{irrévers}} = -P_f \left(\frac{nRT}{P_f} - \frac{nRT}{P_i} \right) = -nRT \left(1 - \frac{P_f}{P_i} \right)$$

Exercice d'application 3.

Un mélange gazeux occupe un volume de 100L à 25°C sous la pression atmosphérique. Ce mélange gazeux est comprimé jusqu'à la pression finale $P_f = 100 \text{ atm}$ selon deux processus différent :

- a-De façon isotherme et réversible,
- b-De façon isotherme et irréversible