

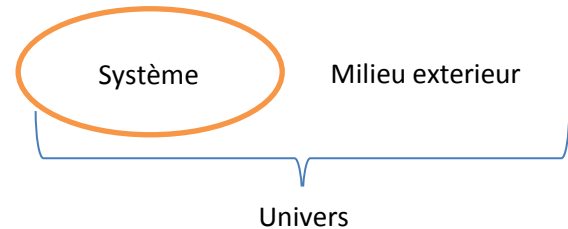
Chap I : NOTIONS GENERALES

I. NOTION DE SYSTEME

1. Définition :

Système est le nom donné à la portion de l'espace, un ensemble d'objets ou de substances contenu dans un espace; ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur.

L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers



La thermodynamique permet de prévoir les échanges **d'énergie** entre le système et le milieu extérieur lors d'une **transformation**.

Par exemple, quand on effectue une réaction chimique dans un tube à essais, le tube à essai et son contenu constituent le système, le reste de l'univers est le milieu extérieur.

Un système peut être homogène si tous ses constituants appartiennent à une seule phase ou hétérogène si le système comprend plusieurs phases de nature différentes.

2. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

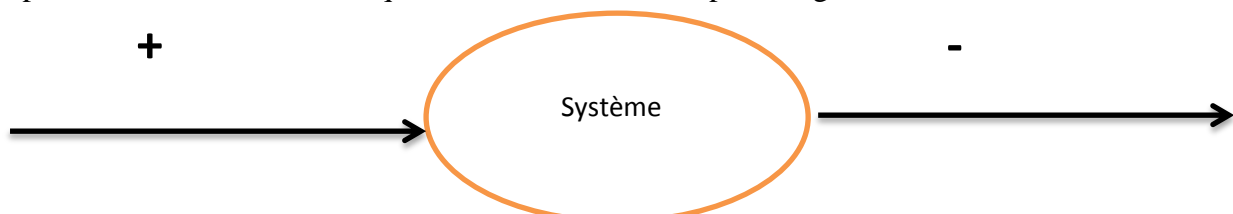
a) Types de transferts

Transfert d'énergie :

- Sous forme de chaleur Q (en joule J)
- Sous forme de travail mécanique W (en joule J)
- Sous forme de travail électrique W' (en joule J)

Transfert de matière

Rq : Toutes quantités d'énergie ou de matière reçues par le système sont comptées positivement par contre les quantités cédées sont comptées négativement



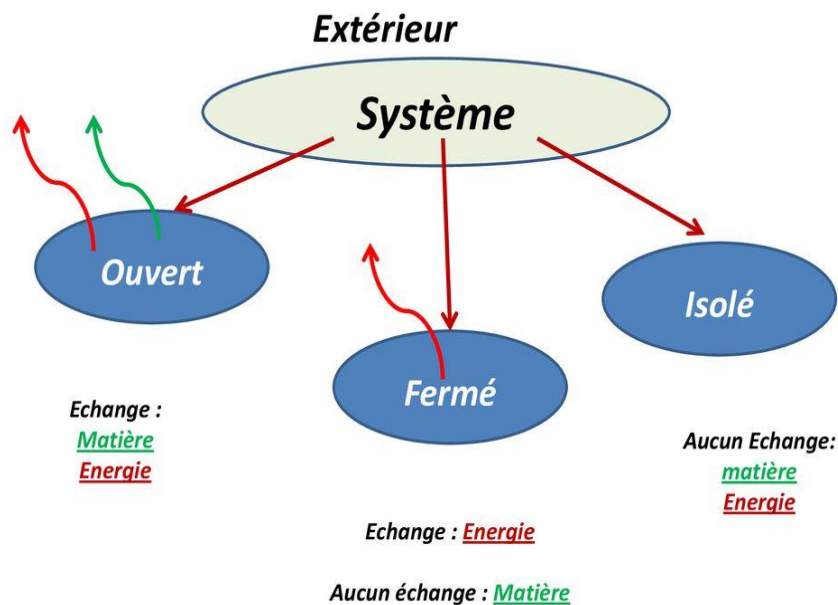
b) Signe de Q :

$Q < 0$ Chaleur perdue : Le système libère de la chaleur : la réaction est dite **exothermique** (ex : NaOH dans l'eau).

$Q > 0$ Chaleur reçue : Le système gagne de la chaleur : la réaction est dite **endothermique** (ex : KNO₃ dans L'eau).

$Q = 0$ Pas d'échange avec l'extérieur : la réaction est dite **athermique** (équilibre d'estérification)

3. Caractéristiques d'un système : Système ouvert, fermé, isolé.



- Un système est dit **ouvert** s'il permet des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur.

Exemple Système ouvert : Une flamme

Un tube à essai contenant quelques gouttes d'essence auxquelles on a mis le feu ; le système représenté par le tube et son contenu fournit de la chaleur au milieu extérieur et

envoi également de la matière qui représente les produits de combustion dans le milieu extérieur.

- Il est **fermé** s'il peut échanger de l'énergie mais pas de matière.

Exemple Système fermé : Un tube à essai hermétiquement clos

Un tube à essai hermétiquement clos dans lequel se produit une réaction qui dégage de la chaleur (dilution de H_2SO_4 concentré). Du fait de la faible épaisseur des parois du tube, il y aura échange de chaleur du système vers le milieu extérieur. En revanche, le tube étant fermé, il ne pourra pas y avoir de passage de matière du système vers le milieu extérieur (ni dans l'autre sens).

- Il est **isolé** s'il ne peut échanger ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

Exemple Système isolé : Un calorimètre " idéal "

Un calorimètre " idéal " est un système isolé ; un calorimètre est en effet une bouteille thermos (qui empêche les échanges de chaleur avec le milieu extérieur) soigneusement fermée par un bouchon (qui empêche les échanges de matière). Ce type de système sera souvent utilisé pour mesurer par exemple des chaleurs de réaction. La technique utilisant les propriétés des calorimètres s'appelle la calorimétrie.

4. Description du système

a) Paramètre d'état :

L'état d'un système est caractérisé par un nombre de grandeurs macroscopique appelées paramètres d'état ex : T, P, V, n, \dots , on trouve des paramètres qui sont reliés entre eux par une ou plusieurs équations d'état.

Exemple : l'équation d'état des gaz parfaits : $PV=nRT$ Avec :

R : constante des gaz parfaits $=8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

P = pression en Pascal

V = volume en mètre cube (m^3)

T : température en Kelvin (K)

n : nombre de moles en moles (mol)

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP)

$P= 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ à 0°C (273,15K)

$V_{\text{molaire}}= 22,4\text{L.mol}^{-1}$

N.B. $1\text{bar}=1\text{atm}=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}= 760\text{mmHg}$

b) Paramètres intensifs et extensifs

Lorsqu'on fait l'addition de deux systèmes identiques, certaines variables comme la température ou les concentrations ne vont pas varier, ce sont les variables intensives (indépendante de la quantité de matière T,P,...)

Les autres comme le volume, la masse, le nombre de moles vont doubler, ce sont les variables extensives.(une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière V, m, n.)

Par exemple si l'on additionne deux systèmes identiques ayant les caractéristiques suivantes :

volume 30 L, pression 1 bar, température 361 K, quantité de matière 1 mol,

on obtient un nouveau système ayant les caractéristiques suivantes :

volume 60 L, pression 1 bar, température 361 K, quantité de matière 2 mol.

La pression et la température sont en effet des variables intensives, le volume et la quantité de matière des variables extensives. Dans ce nouveau système, les concentrations et les fractions molaires n'ont pas varié (variables intensives) alors que la masse du système a doublé (variable extensive).

II. Fonction d'état

Souvent, on peut réaliser des transformations entre l'état 1 et l'état 2 de plusieurs façons différentes, c.à.d en empruntant des chemins différents. En général, la variation ΔX d'une grandeur X dépend du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2.

Mais, il existe en thermodynamique des fonctions F liées aux variables d'état dont les variations ΔF au cours d'une transformation sont indépendantes du chemin suivi. Ces grandeurs ou fonctions sont dites fonctions d'état, elles sont caractérisées par :

- Leur indépendance en fonction du chemin suivi par la transformation
- La différentielle dF est une différentielle exacte

Alors $\Delta F = F_2 - F_1$ ceci quel que soit le chemin suivi

Exemple

Fonction d'état : Enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G.... (On écrit dH, dS, dG...)

Le travail W et la chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état (On écrit δW et δQ)

III. Transformation chimique

a) Définition

Une transformation correspond à un changement de l'état d'un système.

Une transformation **chimique** implique en outre la rupture (et / ou la formation) d'une ou plusieurs liaisons chimiques.

Par exemple, l'ébullition d'un corps pur comme de l'eau n'est pas une transformation chimique puisque les liaisons qui sont rompues lors de ce changement d'état ne sont pas des liaisons chimiques mais des liaisons beaucoup plus faibles entre les molécules dans la phase liquide. En revanche, au cours de la combustion d'un hydrocarbure dans le dioxygène, l'arrangement des atomes dans l'état initial et dans l'état final est totalement différent (à l'état initial, les atomes de carbone et d'hydrogène sont exclusivement liés entre eux dans une seule molécule d'hydrocarbure, tandis qu'à l'état final, ils se retrouvent liés aux atomes d'oxygène cela dans deux molécules différentes, l'eau pour l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour le carbone).

b) Différents types de transformation

Si une transformation s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, elle est **adiabatique** (par exemple si le système est un calorimètre parfaitement isolé)

Si la transformation a lieu à température constante, elle est **isotherme** ; à pression constante, elle est **isobare** et à volume constant, elle est **isochore**.

Attention

Une transformation adiabatique n'est pas une transformation isotherme : si l'on provoque un processus qui dégage de la chaleur au sein d'un système isolé, par exemple dans un calorimètre, la chaleur dégagée va être intégralement communiquée au système (puisque'il n'y a pas d'échange avec le milieu extérieur) et la température du système va donc augmenter.

Une succession de transformations à l'issue desquelles l'état final est identique à l'état initial est un **cycle**.

La transformation d'un système est :

isobare lorsque la pression reste constante ;

isotherme lorsque la température reste constante ;

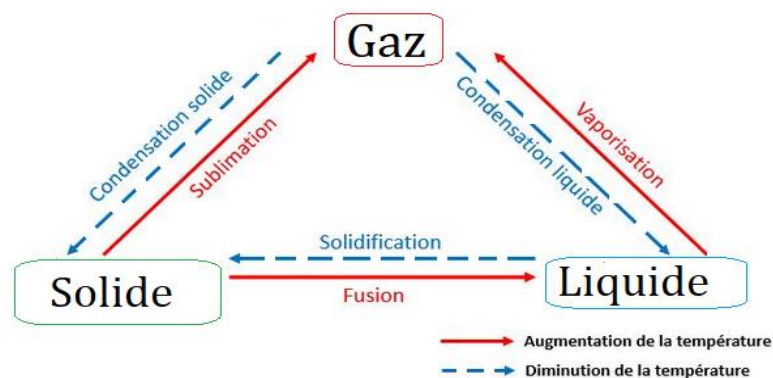
isochore lorsque le volume du système reste constant ;

adiabatique lorsqu'elle se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

- Transformation réversible : transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibre et telle que si elle est réalisée en sens opposée (réaction qui est infiniment lente et qui n'est pas réelle).
- Transformation irréversible : un changement brutale de l'état initial à l'état final (transformation réelle).

IV. Transformation physique

Une transformation physique est le passage d'un corps d'une forme physique à une autre (changement d'état) c'est le type de transformations qui ne modifient pas la composition chimique de la matière



V. LES GAZ PARFAITS

1- Équation des gaz parfaits

Les expériences ont démontré que pression, volume et température d'un gaz parfait, contenu dans un récipient sont décrites par l'équation suivante. $PV = nRT$

P = pression

V = volume

n = nombre de moles

T = température (en Kelvin)

R = constante des gaz parfaits

Dans les unités du système international (USI), l'unité de pression est le Pascal (1 Pa = 1 N·m⁻²) et l'unité de volume est le m³. Si l'on respecte les unités du système international, la constante des gaz parfaits, R, a pour valeur :

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- 1 calorie (cal) = 4,184 Joules (J)

$$R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pour certains calculs, On utilise l'atmosphère (atm) comme unité de pression et le litre comme unité de volume au lieu des unités du système international (N.m⁻² (Pa) et m³). Ceci modifie la constante des gaz parfaits, R, de la façon suivante :

$$R = 0,0821 \text{ L.atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Aucun gaz réel n'obéit à l'équation (1) à toutes températures et pressions. Beaucoup de gaz suivent approximativement cette loi à températures et pressions modérées.

Exemple: Calculez le volume occupé par une mole d'un gaz parfait à 0°C et sous une pression de 1 atmosphère.

2- Lois de Dalton

Si plusieurs gaz parfaits sont mélangés, la pression totale est simplement la somme des pressions partielles.

$$P_t = \sum P_i$$

La pression partielle de chaque gaz, dans un mélange, est la pression que chaque gaz exercerait s'il occupait seul le volume total du récipient.

Si nous appelons les gaz A, B, C, etc. , on aura

$$P_{\text{totale}} = P_A + P_B + P_C + \text{etc.} = (n_A RT/V) + (n_B RT/V) + (n_C RT/V) + \text{etc.} = (n_A + n_B + n_C + \dots) RT/V.$$

$$\text{Avec : } P_A/P_{\text{totale}} = \frac{n_A RT/v}{(n_A + n_B + n_C + \dots) RT/V}$$

$$P_A/P_{\text{totale}} = n_A/(n_A + n_B + n_C \dots) = n_A/n_{\text{totale}}$$

On pose :

$$n_A/n_{\text{totale}} = X_A \text{ (Fraction molaire du Gaz A)}$$

On aura :

$$P_A/P_{\text{totale}} = X_A$$

$$\text{D'où : } P_A = X_A \cdot P_{\text{totale}}$$

$$\text{De même : } P_B = X_B \cdot P_{\text{totale}} ; P_C = X_C \cdot P_{\text{totale}}$$

$$\text{De façon générale : } P_i = X_i P_t$$

Exemple: Un flacon de trois litres à 40C contient 0,30 mole de néon et 0,15 mole d'argon.

Calculez les pressions partielles et la pression totale dans le flacon.

3- Loi de Boyle- Mariotte

A température constante $PV = \text{Cst}$

Si le gaz passe de l'état 1 (P_1, V_1) à l'état 2 (P_2, V_2), on a $P_1V_1=P_2V_2$

4- Loi de Gay-Lussac

A volume constant $\frac{P}{T} = \text{Cst}$

Si le gaz passe de l'état 1 (P_1, V_1) à l'état 2 (P_2, V_2), on a $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

5- Loi de Charle

A pression constante $\frac{V}{T} = \text{Cst}$

Si le gaz passe de l'état 1 (P_1, V_1) à l'état 2 (P_2, V_2), on a $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

VI. LES GAZ REELS

On considère un corps pur dans son état gazeux à l'équilibre thermodynamique. Pour modéliser le comportement de cette phase gazeuse, on dispose de plusieurs modèles :

- Le modèle du gaz parfait, valable pour les basses pressions et pour tous les gaz
- Le modèle du gaz réel, qui y apporte des termes correctifs, pour les pressions plus élevées.

Le comportement du gaz est décrit par une équation d'état, qui relie entre eux tous les paramètres du gaz pour l'équation des gaz réels est appelée l'équation d'état de Van der Waals ;

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a : le terme de cohésion (constant) ;

b : le covolume molaire (constant) ;

n : la quantité de matière (nombre de moles)

P : la pression ;

R : la constante universelle des gaz parfaits ;

T : la température absolue ;

V : le volume.

A retenir :

CNTP : conditions normales de température et de pression $t= 0^\circ\text{C}$ et $P= 1 \text{ atm}$

CSTP : conditions standards de température et de pression $t=25^\circ\text{C}$ et $P=1\text{bar}$