

THERMODYNAMIQUE



I. Le système thermodynamique

Le système est la partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude thermodynamique

Système ouvert: échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Système fermé: échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur.

Système isolé: n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

Un système compte l'énergie de façon positive quand il la reçoit et de façon négative quand il la cède.

II. Description d'un système

A. Variables d'état

Les variables d'état: grandeurs thermodynamiques pouvant fluctuer, elles sont mesurables et caractéristiques d'un état du système ; masse m, volume V, température T ...

Certaines variables sont reliées par des équations d'état, exemple, celui des gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T$$

Deux types des variables d'état :

Variables extensives: proportionnelles à la quantité globale de matière du système (masse m, volume V).

Variables intensives: indépendantes de la quantité globale de matière du système (pression P, température T, masse volumique ρ)

B. Fonction d'état

Grandeur extensive, ne dépend que des variables d'état

Sa variation ΔX ne dépend que de l'état initial et l'état final du système :

$$\Delta X = X_{final} - X_{initial}$$

Elles sont indépendantes des transformations qui amènent le système de l'état initial à l'état final, ne dépendent pas du « chemin suivi ».

C. Transformations

Pour passer d'un état initial à un état final, le système subit une ou plusieurs transformations.

Transformation adiabatique: transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur ($Q=0$).

Transformation isotherme: transformation à température constante ($T=cste$).

Transformation isobare: transformation à pression constante ($P=cste$).

Transformation isochore: transformation à volume constant ($V=cste$).

III. État standard

A. Pression standard

Les états standards correspondent à une pression standard, P^0

Conventionnellement $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} \sim 1 \text{ atm}$

L'état standard ne correspond pas à une température donnée.

B. État standard d'un constituant

L'état physique du constituant à P^0 et à la température T considérée en °C ou °K.

On peut définir plusieurs états standards pour une température donnée.

Ex : Eau liquide, solide ou gazeuse à 298°K

C. État standard de référence d'un constituant

L'un de ces états standards sera appelé **état standard de référence**.

Pour un corps ou un constituant à P^0 et à une température donnée, il est possible de définir plusieurs états standards mais il n'existe qu'un seul état standard de référence !

Pour le carbone, l'état standard de référence est le **carbone graphite** à toutes les températures $C_{(s)}$

Pour les éléments autres que les gaz rares, **le gaz parfait diatomique** sous 1 bar, quelle que soit la température:

Hydrogène $H_{2(g)}$, azote $N_{2(g)}$, oxygène $O_{2(g)}$, fluor $F_{2(g)}$, chlore $Cl_{2(g)}$

Pour le brome c'est le dibrome liquide $Br_{2(l)}$, pour l'iode le cristal d'iode $I_{2(s)}$, à toutes les températures



IV. Premier principe en thermodynamique

La quantité d'énergie dans l'univers est constante

«L'énergie se conserve, elle ne peut ni être créée ni être détruite»

A. Énergie interne / Enthalpie

L'énergie interne U : pour les **réactions isochores** car $\Delta U = Q_v$ avec Q_v : quantité de chaleur échangée dans une réaction à volume constant.

L'enthalpie H : pour les **réactions isobares** car $\Delta H = Q_p$ avec Q_p : quantité de chaleur échangée dans une réaction à pression constante.

On donne

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{gaz}}$$

Pour une **réaction isotherme** et avec des **gaz** considérés comme **parfaits** :

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gaz}}$$

L'unité est le Joule, (1calorie = 4,18joule)

B. Capacité calorifique molaire et massique

Capacité calorifiques molaire (massique) : Quantité de chaleur à apporter à une mole (1kg) d'un corps pur à pression constante ou volume constant pour augmenter sa température de 1 °K.

Cas du gaz parfait

$$\Delta H = Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \Delta U = Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

Pour les phases condensées

$$\Delta H = \Delta U = n \cdot C \cdot \Delta T$$

C. Grandeur standard de réaction

Pour comparer les données thermodynamiques entre elles on utilise des grandeurs standards de réaction (intensives) notées $\Delta_r H^\circ$ exprimées en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et à P° .

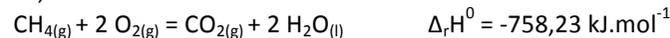
Les grandeurs standards de réaction correspondent à une réaction d'équation donnée ou les espèces sont dans un état physique donné

Enthalpie standard de réaction, énergie interne standard de réaction:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + R \cdot T \cdot \sum \nu(\text{gaz})$$

$\sum \nu(\text{gaz})$: $\nu(\text{réactif}) < 0$ et $\nu(\text{produits}) > 0$

Ex, à 298 °K :



L'enthalpie standard de réaction est égale à la quantité de chaleur échangée lors d'une réaction à une température et une pression constante

$$Q_{\text{RP}} = \Delta_r H^\circ$$

Si $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique, elle absorbe de la chaleur.

Si $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique, elle cède de la chaleur.

Si $\Delta_r H^\circ = 0$: réaction athermique, elle n'échange pas de chaleur.

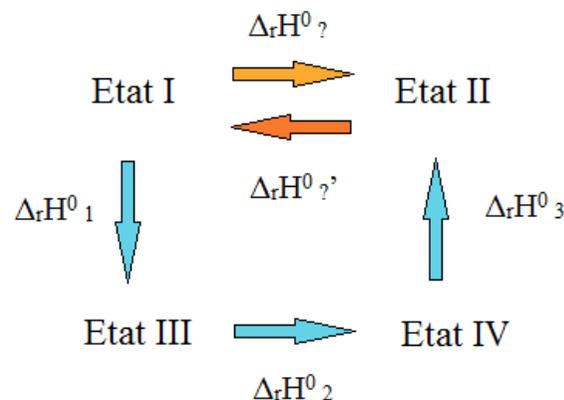
D. Loi de Kirchhoff

Permet, à partir de la valeur d'une grandeur standard de réaction, à une certaine température, de déterminer sa valeur à une autre température.

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + C_p^\circ \times (T_2 - T_1)$$

E. Loi de Hess

Permet de déterminer l'enthalpie standard de réactions dans certains cas, $\Delta_r H^\circ$ est indépendante du chemin suivi, donc pour aller de l'état initial à l'état final on peut établir un **cycle thermodynamique**.



D'après le premier principe :
 $\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_4$

Et - $\Delta_r H^\circ_4 = \Delta_r H^\circ_3$?



F. Enthalpie standard de formation d'une espèce chimique

C'est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole d'une espèce chimique dans son état standard à partir des corps simples correspondants aux éléments constituant cette espèce pris dans leurs états standards de référence à la température T.

On la note: $\Delta_f H^\circ$

L'enthalpie standard de formation d'un corps simple correspondant à l'état standard de référence de l'élément ($H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $C_{(s)}$) est nulle

G. Enthalpie standard de formation d'une espèce chimique

C'est la variation d'énergie interne standard de la réaction de dissociation d'une mole de AB gazeux à 0 K en deux radicaux A et B gazeux:

On considère que:

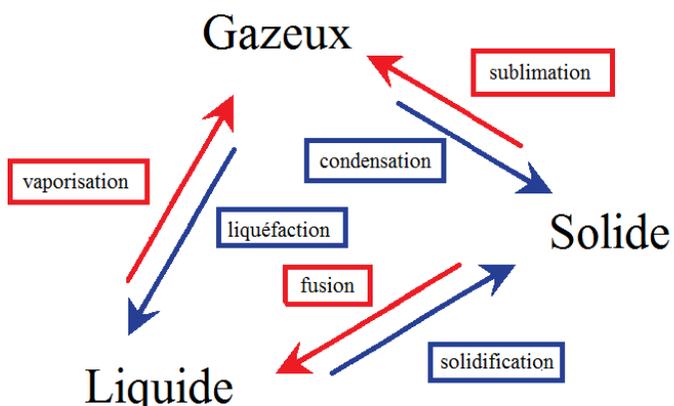
$$D_{a-b} = \Delta_r U^\circ(0\text{ K}) \sim \Delta_r H^\circ(T)$$

L'énergie de liaison est **toujours positive**, c'est l'énergie qu'il faut apporter pour casser une liaison, elle s'exprime généralement en kJ.mol⁻¹



H. Enthalpie standard de changement de phase

Des changements de température ou de pression peuvent entraîner une modification de l'état physique du corps considéré, selon :



V. Second principe de la thermodynamique, le principe d'évolution

Le second principe est un principe d'évolution, on a une nouvelle **fonction d'état extensive l'entropie S**. L'entropie est liée à la notion d'ordre.

Cas d'une transformation réversible : $\Delta S_{rev} = Q / T$

Cas d'une transformation irréversible : $\Delta S_{ir} = S_{créée} + Q / T$

Propriétés : - Pour un système isolé (${}^{\delta}Q = 0$) qui évolue réversiblement : $\Delta S = 0$

Un système isolé qui évolue de manière irréversible voit son entropie augmenter, l'entropie de l'univers augmente donc continuellement.

On aura donc pour des systèmes isolés :

⇒ $\Delta S > 0$ la transformation est spontanée

⇒ $\Delta S = 0$ le système est en équilibre

A. L'entropie absolue

L'entropie d'un corps pur, parfaitement cristallin, à 0K est nulle $S_{cr}(0K) = 0$

La loi de Kirchhoff appliquée à l'entropie permet alors d'obtenir l'entropie des corps purs à toutes les températures.

$S_{solide} < S_{liquide} < S_{gaz}$

B. Enthalpie libre

On définit une nouvelle fonction d'état extensive, l'enthalpie libre G dans le cas d'une transformation à P et T constants.

$$G = H - TS$$

C. Énergie libre

On utilise l'énergie libre dans le cas d'une transformation à T et V constants.

$$F = U - TS$$

B. Enthalpie libre molaire standard de réaction

Enthalpie libre molaire standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

On peut appliquer la loi de Hess pour l'enthalpie libre

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta_f G_i^\circ$$

Le critère d'évolution d'une réaction est $\Delta_r G^\circ < 0$

Lorsque la réaction n'évolue plus alors $\Delta_r G^\circ = 0$