

## La Thermodynamique : Les généralités

### I. Le système thermodynamique

Il existe 3 types de système :

Système ouvert	Echange <b>matière + énergie</b> avec le milieu extérieur
Système fermé	Echange uniquement <b>énergie</b> avec le milieu extérieur
Système isolé	Echange <b>ni matière ni énergie</b>
On compte : positivement si le système reçoit de l'énergie : négativement si le système cède de l'énergie	

### II. Description d'un système : les variables d'état

- Grandeurs mesurables pouvant évoluer
- Elles sont liées par une équation d'état pour **les gaz parfaits**

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Pression : bar

Volume: m<sup>3</sup> (1L = 1dm<sup>3</sup>)

n : quantité de matière : mol

T : température Kelvin: T(K) = T(°C) + 273,15

R: constante des gaz parfaits R = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> ( pas apprendre la valeur)

Il existe 2 variables d'état :

Variable d'état <b>extensive</b>	Variable d'état <b>intensive</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Proportionnelle</b> à la quantité de matière du système</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Indépendante</b> de la quantité de matière</li> </ul>
<b>Masse</b> (g), <b>volume</b> (m <sup>3</sup> ) , <b>Nb de mole</b> (n)	<b>Pression</b> ( bar ) , <b>Masse volumique</b> (°), <b>Température</b> (T)
Imagine, tu coupes un homme ( système ) de masse x , sa masse est bien divisé par 2	Imagine, tu divises ta chambre de 30m <sup>2</sup> en 2 chambres de 15m <sup>2</sup> , la température reste la même dans les 2 chambres, elle <b>n'est pas divisé</b> par 2

### III. Description d'un système : Les fonctions d'état

- Grandeurs **extensives** qui dépendent uniquement des variables d'état.
- **Ne** dépend **pas** du chemin suivi:  $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$  ( les fonctions d'états dépendent que du point initial et final )

Les fonctions d'état sont au nombre de 4 :

- **Energie interne U**
- **Enthalpie H**
- **Entropie S**
- **Enthalpie libre G** ( + Energie libre F)

### IV. Les transformations :

<b>Isotherme</b>	Transformation à température <b>T constante</b>
<b>Isobare</b>	Transformation à pression <b>P constante</b>
<b>Isochore</b>	Transformation à volume <b>V constant</b>
<b>Adiabatique/ Athermique</b>	Transformation <b>sans échange de chaleur</b> avec le milieu extérieur

### V. Notion d'état standard :

- Etat standard: état physique (solide, liquide ou gazeux) du corps à la **pression standard  $P^0$**  et à la température T considérée (°C ou K) ( on choisit la température)  
ex:  $H_2O$  : T= 100°C (373, 15 K)  $\longrightarrow$   $H_2O_{(l)}$  et  $H_2O_{(g)}$
- **$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mm Hg}$ . La pression standard ne vaut donc pas 1 atm.**

## VI. Notion d'état standard de référence :

- Etat physique **le plus stable** à  $P^0$  et à la température T considérée

Hydrogène	$H_2(g)$
Azote	$N_2(g)$
Oxygène	$O_2(g)$
Fluor, Chlore , Gaz rares...	$F_2(g)$ , $Cl_2(g)$ , $He(g)$ ...
Carbone	$C(s)$ = graphite
Silicium	$Si(s)$
Iode	$I_2(s)$ = cristal d'iode
Brome	$Br_2(l)$

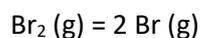
- Pour une température, **plusieurs** états standard mais **un seul** état standard de référence.

Ex : T= 100°C (373, 15 K) , l'eau possède :

- 2 états standard : liquide ou gazeux
- 1 seul état standard de référence : gazeux (c'est le plus stable à cette température)

## VII. Nature des réactions chimiques : ( Partie pas importante, apprenez déjà le reste)

- Synthèse:  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
- Combustion:  $C_4H_8(g) + 6 O_2(g) = 4 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$  : Vous formez tj du  $CO_2$  et  $H_2O$  et ensuite vous rajoutez les coefficient stoechiométrique pour avoir le même nombre d'atome avant et après la réaction
- Dissociation:  $Cl_2(g) = 2 Cl(g)$  : **Cycle de Hess!**



Les dissociations dans le cours se font à l'état gazeux même si ce n'est pas l'état standard de référence de l'atome ( ex :  $Br_2$  )

## Le premier principe de la thermodynamique

- Principe de **conservation** : l'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite
- La quantité d'énergie dans l'Univers est donc **constante**
- 2 fonctions d'état : **Energie interne U, Enthalpie H**

### I. Energie interne U ( à **volume constant** )

Définition	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Fonction d'état extensive</u> (Indépendant du chemin suivi)</li> <li>• Somme de l'ensemble des énergies du système</li> </ul>
Variation d'énergie interne $\Delta U$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Egale à la somme des <b>quantités de chaleur Q</b> et de <b>travail W</b> échangées entre le système et le milieu extérieur:  <math display="block">\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q</math> </li> </ul>
Transformation à <b>volume constante</b> (isochore)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le travail W est nul ( = 0 )</li> <li>• Energie échangée uniquement sous forme de de chaleur Q :  <math display="block">\Delta U = Q_v \text{ ( Mémo : U.V )}</math> </li> </ul>
Unité: Energie interne U , travail , chaleur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Joule (J)</b> , ( ou calorie : 1 cal = 4,18J )</li> </ul>

### II. Enthalpie H ( à **Pression constante** )

Définition	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Fonction d'état extensive</u> ( Indépendant du chemin suivi) :</li> <li style="text-align: center;"><math display="block">H = U + PV</math></li> <li>• Somme de l'ensemble des énergies du système</li> </ul>
Variation d'enthalpie $\Delta H$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Si transformation avec des composés gazeux:  <math display="block">\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)_{\text{gaz}}</math> </li> <li>• Si transformation isotherme avec gaz parfaits  <math display="block">\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{\text{gaz}}</math> <math display="block">\Delta n_{\text{gaz}} = \text{nb mole (produit)} - \text{nb mole (réactif)}</math> </li> </ul>
Unité: Enthalpie H / Energie libre U Température	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Joule</b></li> <li>• <b>Kelvin</b></li> </ul>
Transformation à <b>pression constante</b> (isobare)	$\Delta H = Q_p \text{ (Mémo : HP)}$

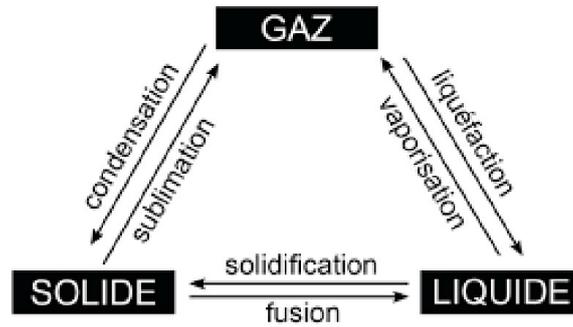
### III. Les capacités calorifiques

Capacité calorifique <b>molaire</b> ou <b>massique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Quantité de chaleur à apporter à <b>1 mole</b> ou <b>1 kg</b> d'un <b>corps pur</b>, à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de <b>1 K sans changement de phase</b>.</li> </ul>
Transformation à pression constante (isobare)	$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T = n \cdot C_p \cdot \Delta T$ <ul style="list-style-type: none"> <li><math>c_p</math> : capacité calorifique massique : <math>J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}</math></li> <li><math>C_p</math> : capacité calorifique molaire: <math>J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}</math></li> <li><math>Q</math> : Quantité de chaleur: J</li> <li><math>m</math> : masse : kg</li> <li><math>\Delta T</math> : différence de température: kelvin</li> </ul>
Transformation à volume constant (isochore)	$Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot C_v \cdot \Delta T$ ( c'est la même juste on met « v » pour dire que c'est à volume constant)
Pour une phase condensée liquide ou solide	$(\Delta H = \Delta U = n \cdot C \cdot \Delta T)$

### IV. Enthalpie standard de formation

Définition	<ul style="list-style-type: none"> <li>Formation d'<b>une mole</b> d'une espèce ( CO<sub>2</sub>) à partir des <b>corps purs simples</b> dans leur <b>état standard de référence</b> à la température T ( C (s) + O<sub>2</sub>(g) ) :</li> </ul> <p style="text-align: center;">Ex: <math>C(s) + O_2(g) = CO_2(g)</math></p> <p>Ex : C(g) + O<sub>2</sub>(g) = CO<sub>2</sub>(g) ( c'est faux car l'état standard du carbone est solide et non gazeux)</p> <p>Ex : NO(g)+1/2 O<sub>2</sub>(g) = NO<sub>2</sub>(g) ( c'est faux car NO n'est pas un corp pur)</p>
Enthalpie <b>standard</b> de <b>formation</b> / Unité Enthalpie standard de formation d'un corps pur	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta_f H^\circ / KJ \cdot mol^{-1}</math></li> <li><math>\Delta_f H^\circ</math> (corps pur dans son état standard de référence) = <b>0</b></li> <li>Ex : <math>\Delta_f H^\circ</math> (C(s) ; O<sub>2</sub>(g) ; H<sub>2</sub>(g)) = 0</li> </ul>
Pour calculer l' <b>enthalpie standard d'une réaction</b> en connaissant l'enthalpie de formation des éléments	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta_r H^\circ = \sum \nu \cdot \Delta_f H^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^\circ \text{ initiaux}</math></li> </ul>
Enthalpie standard d'une réaction <b>isotherme</b> ( T constant)	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta_r H^\circ &gt; 0</math> : réaction <b>endothermique</b> : absorbe de la chaleur</li> <li><math>\Delta_r H^\circ &lt; 0</math> : réaction <b>exothermique</b> : cède de la chaleur</li> <li><math>\Delta_r H^\circ = 0</math> : réaction <b>athermique</b> : échange pas de chaleur</li> </ul>

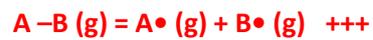
## V. Enthalpie standard de changement d'état



$$\Delta H_{\text{sublimation}} = \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H_{\text{vaporisation}}$$

## VI. Energie de liaison : $D_{A-B}$ (Energie de dissociation)

- Variation d'énergie interne standard d'une réaction  $\Delta_r U^\circ$  permettant la transformation d'**une mole** AB à l'**état gazeux** à **0 K** en deux radicaux à l'**état gazeux**:



$$[ D_{A-B} = \Delta_r U^\circ (0 K) \approx \Delta H_r^0(T) ]$$

- **Toujours positive**

## Calcul de $\Delta H_r^0$

### I. Loi de Hess et cycle thermodynamique (cycle de Hess)



$$\Delta H_{r4} = \Delta H_{r1} + \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3}$$

$$\Delta H_{r1} = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3} - \Delta H_{r4}$$

- Le sens des flèches conditionne le signe à mettre devant  $\Delta H_r^0$
- Pour aller de l'état initial (Etat 1) à l'état final (Etat 4), on passe par deux intermédiaires (état 2 et 3) dont les enthalpies sont **connues**.

### II. La loi de Kirchhoff

- Permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une température T2 recherchée en **connaissant** sa valeur à une température T1 :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta T \cdot (\sum \nu C_p \text{ finaux} - \sum \nu C_p \text{ initiaux})$$

$$\text{avec } \Delta T = (T_2 - T_1)$$

## 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

- Principe d'**évolution**
- 2 fonctions d'état : **Entropie S**, **Enthalpie libre G**

## I. Entropie S

Définition	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fonction d'état extensive relié à la notion d'ordre ou de désordre</li> <li>Renseigne sur la spontanéité ou non de la réaction.</li> <li><math>S_{\text{gaz}} &gt; S_{\text{liquide}} &gt; S_{\text{solide}}</math></li> </ul>
Variation d'entropie d'une réaction $\Delta S_r^\circ$ (selon la loi de Hess)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Si réaction <math>S(A) + S(B) = S(C) + S(D)</math>  <math>\Delta S_r^\circ = [S(C) + S(D)] - [S(A) + S(B)]</math>   <math>\Delta S_r^\circ = \sum v \cdot S^\circ_{\text{finaux}} - \sum v \cdot S^\circ_{\text{initiaux}}</math></li> <li>Tendance qu'aura un système à disperser son énergie de façon <b>désordonnée</b> dans le <b>milieu extérieur</b> sous forme d'agitation thermique</li> </ul>
<b>Système isolé</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta S = 0</math>, évolution <b>réversible</b>, <b>système à l'équilibre</b></li> <li><math>\Delta S &gt; 0</math>, évolution <b>irréversible</b>, transformation <b>spontanée</b>, <u>l'entropie de l'univers augmente always</u></li> </ul>

Remarque : Plus le désordre augmente plus l'entropie augmente c'est-à-dire quand la température, la fusion, vaporisation, le volume du système augmentent et une augmentation du nombre de molécule gazeuse)

## II. Enthalpie libre G / Energie libre F

	Enthalpie libre G ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Energie libre F
Définition	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fonction d'état extensive</li> <li>Conditionne la spontanéité d'une réaction:   <math>\Delta G_r^\circ &gt; 0</math> : endergonique, non spontanée  <math>\Delta G_r^\circ = 0</math> : équilibre, la réaction n'évolue plus  <math>\Delta G_r^\circ &lt; 0</math> exergonique, spontanée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fonction d'état extensive</li> </ul>
Prévoir l'évolution d'un système <b>non isolé</b> à	<ul style="list-style-type: none"> <li>T et P constants : GTP</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>T et V constant : FTV</li> </ul>
Formule	$\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T \cdot \Delta rS^\circ$ T en kelvin	$F = U - T \cdot S$
Variation d'enthalpie libre (selon la loi de Hess)	$\Delta rG^\circ = \sum v \cdot \Delta G^\circ_{\text{finaux}} - \sum v \cdot \Delta G^\circ_{\text{initiaux}}$	