

La Thermodynamique : Les généralités

I. Le système thermodynamique

Il existe 3 types de système :

| | |
|--|--|
| Système ouvert | Echange matière + énergie avec le milieu extérieur |
| Système fermé | Echange uniquement énergie avec le milieu extérieur |
| Système isolé | Echange ni matière ni énergie |
| 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^3 (1L = $1dm^3$)

n : quantité de matière : mol

T : température Kelvin: $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

R: constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (pas apprendre la valeur)

Il existe 2 variables d'état :

| Variable d'état extensive | Variable d'état intensive |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Proportionnelle à la quantité de matière du système | <ul style="list-style-type: none"> • Indépendante de la quantité de matière |
| Masse (g), volume (m^3) , Nb de mole (n) | Pression (bar) , Masse volumique ($^{\circ}$), Température (T) |
| Imagine, tu coupes un homme (système) de masse x , sa masse est bien divisé par 2 | Imagine, tu divises ta chambre de 30m2 en 2 chambres de 15m2, la température reste la même dans les 2 chambres, elle n'est pas divisé 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 :

| | |
|--------------------------------|--|
| Isotherme | Transformation à température T constante |
| Isobare | Transformation à pression P constante |
| Isochore | Transformation à volume V constant |
| Adiabatique/ Athermique | Transformation sans échange de chaleur 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 $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- **$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mm Hg}$. 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 | $Br_2(l)$ |

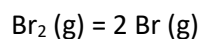
- Pour une température, **plusieurs** états standard mais **un seul** état standard de référence.

Ex : $T = 100^\circ C$ (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"> • <u>Fonction d'état</u> extensive (Indépendant du chemin suivi) • Somme de l'ensemble des énergies du système |
| Variation d'énergie interne ΔU | <ul style="list-style-type: none"> • Egale à la somme des quantités de chaleur Q et de travail W échangées entre le système et le milieu extérieur: $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q$ |
| Transformation à volume constante (isochore) | <ul style="list-style-type: none"> • Le travail W est nul (= 0) • Energie échangée uniquement sous forme de de chaleur Q : $\Delta U = Q_v \text{ (Mémo : U.V)}$ |
| Unité: Energie interne U , travail , chaleur | <ul style="list-style-type: none"> • Joule (J) , (ou calorie : 1 cal = 4,18J) |

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

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

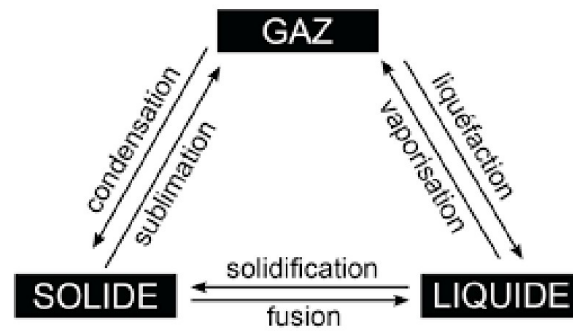
III. Les capacités calorifiques

| | |
|--|---|
| Capacité calorifique molaire ou massique | <ul style="list-style-type: none"> Quantité de chaleur à apporter à 1 mole ou 1 kg d'un corps pur, à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de 1 K sans changement de phase. |
| 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"> c_p : capacité calorifique massique : $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ C_p: capacité calorifique molaire: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ Q: Quantité de chaleur: J m : masse : kg ΔT : différence de température: kelvin |
| 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"> Formation d'une mole d'une espèce (CO_2) à partir des corps purs simples dans leur état standard de référence à la température T ($C(s) + O_2(g)$) : <p style="text-align: center;">Ex: $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$</p> <p>Ex : $C(g) + O_2(g) = CO_2(g)$ (c'est faux car l'état standard du carbone est solide et non gazeux)</p> <p>Ex : $NO(g) + 1/2 O_2(g) = NO_2(g)$ (c'est faux car NO n'est pas un corp pur)</p> |
| Enthalpie standard de formation / Unité Enthalpie standard de formation d'un corps pur | <ul style="list-style-type: none"> $\Delta_f H^\circ / KJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta_f H^\circ$ (corps pur dans son état standard de référence) = 0 Ex : $\Delta_f H^\circ (C(s) ; O_2(g) ; H_2(g)) = 0$ |
| Pour calculer l' enthalpie standard d'une réaction en connaissant l'enthalpie de formation des éléments | <ul style="list-style-type: none"> $\Delta_r H^\circ = \sum \nu \cdot \Delta_f H^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^\circ \text{ initiaux}$ |
| Enthalpie standard d'une réaction isotherme (T constant) | <ul style="list-style-type: none"> $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique : absorbe de la chaleur $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique : cède de la chaleur $\Delta_r H^\circ = 0$: réaction athermique : échange pas de chaleur |

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**:

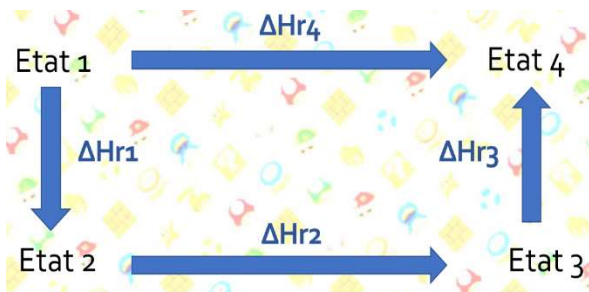


$$[D_{A-B} = \Delta_r U^\circ(0\text{ K}) \approx \Delta H_r^0(T)]$$

- Toujours positive

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

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"> Fonction d'état extensive Conditionne la spontanéité d'une réaction: <p> $\Delta G_r^\circ > 0$: endergonique, non spontanée $\Delta G_r^\circ = 0$: équilibre, la réaction n'évolue plus $\Delta G_r^\circ < 0$ exergonique, spontanée </p> | <ul style="list-style-type: none"> Fonction d'état extensive |
| Prévoir l'évolution d'un système non isolé à | <ul style="list-style-type: none"> T et P constants : GTP | <ul style="list-style-type: none"> T et V constant : FTV |
| Formule | $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$ T en kelvin | $F = U - T \cdot S$ |
| Variation d'enthalpie libre (selon la loi de Hess) | $\Delta G_r^\circ = \sum v \cdot \Delta G^\circ_{\text{finaux}} - \sum v \cdot \Delta G^\circ_{\text{initiaux}}$ | |