

# La thermodynamique

## I – Les types de système thermodynamique

*Définition pas dans le cours mais qui peut vous aider : un système est une portion de l'univers que l'on isole par la pensée du reste de l'univers que l'on baptise alors milieu extérieur.*

Il en existe 3 types :

- **le système ouvert** : avec des échanges de **matière** et d'**énergie** avec le milieu extérieur
- **le système fermé** : avec uniquement des échanges d'**énergie** avec le milieu extérieur
- **le système isolé** : **sans échanges** ni de matière ni d'énergie

Lorsqu'un système va recevoir de l'énergie, on va la compter positivement et inversement lorsqu'il va en céder, on la comptera négativement.

## II – Les variables d'état

- ce sont des grandeurs physiques mesurables pouvant évoluer dans leur système propre
- elles sont liées par une équation d'état pour les gaz parfaits :

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

Avec P en bar

n en mol

V en m<sup>3</sup> (1L = 1dm<sup>3</sup>)

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

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

On va classer les variables d'états en 2 catégories :

→ **variable d'état extensive** : proportionnelle à la quantité de matière du système

ex : *masse (g), volume (m<sup>3</sup>), n (mole)*

→ **variable d'état intensive** : indépendante de la quantité de matière du système

ex : *pression (bar), masse volumique (kg/m<sup>3</sup>), température (K)*



Les variables extensives sont **divisibles** (on peut diviser une masse en deux masses) alors que les variables intensives sont **indivisibles** dans le système (la pression sera la même partout)

### III – Les fonctions d'état

→ ce sont des grandeurs extensive (donc proportionnelle à la quantité de matière du système) qui dépendent de variables d'état.

*En d'autres termes, les 5 fonctions d'état que nous allons voir sont issues de formules contenant des variables d'états extensives (masse, mole...) et qui donc font que les fonctions d'état deviennent extensives.*

→ elles ne **dépendent pas du chemin suivi** :  $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$

*Elles ne dépendent donc que du point initial et du point final.*

Les cinq fonctions d'état sont donc :

- U : l'énergie interne
- H : l'enthalpie
- S : l'entropie
- G : l'enthalpie libre
- F : l'énergie libre

## IV – Les transformations

- **isotherme** : transformation à **T** constante
- **isobare** : transformation à **P** constante
- **isochore** : transformation à **V** constant
- **adiabatique/athermique** : transformation **sans échange de chaleur** avec le milieu extérieur

## V – Etat standard

□ c'est l'état physique (solide, liquide ou gazeux) du corps à la pression standard  $P^0$  et à la température  $T$  considérée ( $^{\circ}\text{C}$  ou  $\text{K}$ ).

*ex:  $\text{H}_2\text{O}$  :  $T = 100^{\circ}\text{C}$  ( $373, 15 \text{ K}$ ) soit  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$*

$$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mmHg}$$

*La pression standard ne vaut donc pas 1 atm.*

## V – Etat standard

□ c'est l'état physique (solide, liquide ou gazeux) **le plus stable** à  $P^0$  et à la température  $T$  considérée ( $^{\circ}\text{C}$  ou  $\text{K}$ ).

□ Pour une température donnée, plusieurs états standard sont possibles.

*Ex : à  $25^{\circ}\text{C}$  soit  $298,15 \text{ K}$  □ liquide ou en glaçon pour l'eau mais un seul état standard de référence □ liquide pour l'eau dans son état naturel.*

□ certains sont à connaître :

- gazeux :  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  (et gaz rares de la même façon)
- solides : C (graphite), Si,  $I_2$
- liquides :  $Br_2$

## VI – Différentes réactions chimiques types

□ **synthèse** :  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$

□ **combustion** (ajoute d'  $O_2$ ) :  $C_4H_8(g) + 6\text{ O}_2(g) = 4\text{ CO}_2(g) + 4\text{ H}_2O(g)$

□ **dissociation** :  $Cl_2(g) = 2\text{ Cl}^-(g)$

□ **adiabatique/athermique** : transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur

## VII – 1er 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 sont issues de ce principe : l'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$ .

## 1) L'énergie interne U

→ à **volume constant**

→ c'est une fonction d'état extensive (donc indépendante du chemin suivi) qui représente la somme de l'ensemble des énergies du système en question

→ la variation d'énergie interne  $\Delta U$  est égale à la somme des quantités de chaleur  $Q$  et de travail  $W$  échangées entre le système et le milieu extérieur

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q$$

→ le travail  $w$  est nul ( $= 0$ )

→ au final, l'énergie est échangée uniquement sous forme de de chaleur ( $Q$ ) donc la variation d'énergie du système sera la variation de chaleur (sachant que le volume est constant) soit :

$$\Delta U = Q_v$$

□ elle s'exprime en **Joules (J)** ou en calorie (avec  $1\text{cal} = 4,18\text{ J}$ )

## 2) L'enthalpie H

→ à pression **constante**

→ c'est une fonction d'état extensive (donc indépendante du chemin suivi) qui représente la somme de l'ensemble des énergies du système en question

$$H = U + PV$$

→ variation d'enthalpie  $\Delta H$  avec des composés gazeux :

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

→ variation d'enthalpie si la transformation est isotherme avec des gaz parfaits :

$$\Delta H = \Delta U + n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T$$

Avec  $\Delta n_{\text{gaz}} = \text{nb mole (produit)} - \text{nb mole (re actif)}$

□ elle s'exprime en **Joules (J)** ou en calorie (avec  $1\text{cal} = 4,18\text{ J}$ )

## VIII – Les capacités calorifiques

→ capacité calorifique molaire ou massique : c'est la **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 d'état**.

→ transformation à pression constante (isobare) :

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Avec  $c_p$  : capacité calorifique massique :  $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$C_p$  : capacité calorifique molaire:  $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}$

$Q$  : Quantité de chaleur: J

$m$  : masse (kg)

$\Delta T$  : différence de température (kelvin)

→ transformation à volume constant (isochore) :

$$Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

→ dans le cas d'une phase liquide ou solide condensée :

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

## IX – Enthalpie standard de formation

→ c'est la formation d'une mole d'une espèce (ex : 1 mole de  $\text{CO}_2$ ) à partir des **corps purs simples** dans leur **état standard de référence** à la température T considérée ( $\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ ):

□ elle s'exprime en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

□  $\Delta H_f^\circ$  (corps pur dans son état standard de référence) = 0

*(donc en qcm si le prof ne vous donne pas la valeur d'un corps pur dans son état standard de référence c'est parce qu'elle vaut 0)*

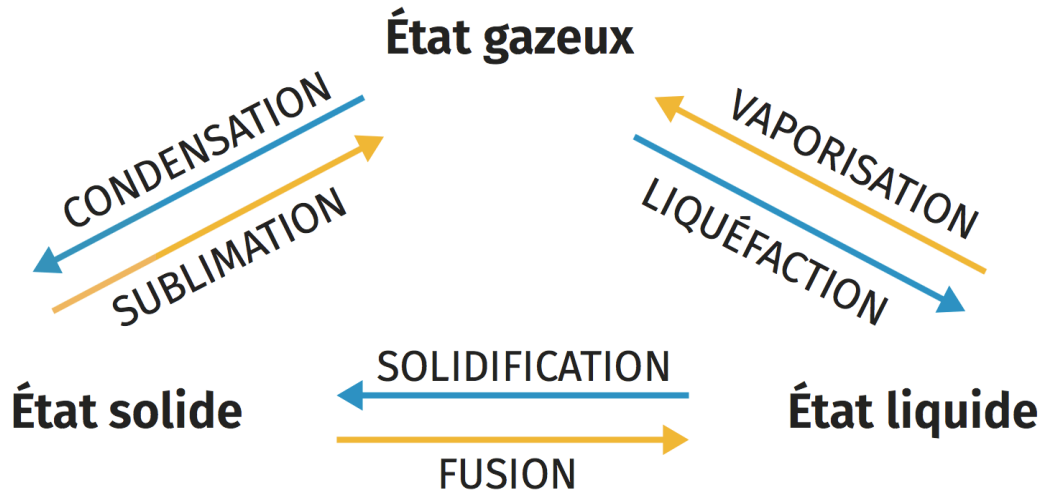
□ Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction en connaissant l'enthalpie de formation des éléments, on fait :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ initiaux}$$

□ Concernant l'enthalpie standard d'une réaction isotherme :

- si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est **endothermique** : elle absorbe de la chaleur
- si  $\Delta_r H^\circ < 0$ , la réaction est **exothermique** : elle cède de la chaleur
- si  $\Delta_r H^\circ = 0$ , la réaction est **athermique** : elle échange pas de chaleur

## X – Enthalpie standard de changement d'état



## XI – Energie de liaison = dissociation $D_{A-B}$

□ Variation d'énergie interne standard d'une réaction  $\Delta_r U_0$  permettant la transformation d'une mole AB à l'état gazeux à 0 K en deux radicaux à l'état gazeux:

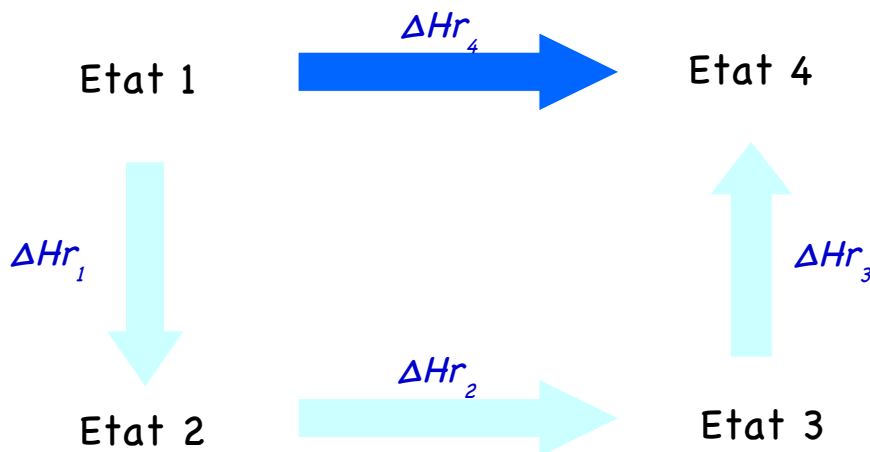


□ L'énergie de liaison est **toujours positive**.



## XII - Calcul de $\Delta H_r^0$ (enthalpie standard de formation)

### 1) Loi de Hess et cycle thermodynamique (de Hess)



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

et

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

→ Pour aller de l'état initial (état 1) à l'état final (état 4), on passe par deux intermédiaires (état 2 et 3) dont les enthalpies sont connues.

### 2) 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 :

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

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

## XIII – 2ème principe de la thermodynamique

- c'est un principe d'évolution
- 3 fonctions d'état sont issues de ce principe : l'entropie  $S$ , l'enthalpie libre  $G$  et l'énergie libre  $F$ .

### 1) Entropie $S$

- fonction d'état extensive lié à la notion d'ordre ou de désordre

- Renseigne sur la spontanéité ou non de la réaction.

- $S_{\text{gaz}} > S_{\text{liquide}} > S_{\text{solide}}$

- c'est une fonction d'état extensive (donc indépendante du chemin suivi) qui représente la somme de l'ensemble des énergies du système en question

- la variation d'entropie  $\Delta S_r^\circ$  (selon la loi de Hess) est égale à la différence de la somme des entropies finales moins la somme des entropies initiales

- La réaction est  $S(A) + S(B) = S(C) + S(D)$  donc on aura :

$$\Delta S_r^\circ = [S(C) + S(D)] - [S(A) + S(B)]$$

Soit :

$$\Delta S_r^\circ = \sum \nu \cdot S^\circ_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot S^\circ_{\text{initiaux}}$$

→ cela représente la tendance qu'aura un système à disperser son énergie de façon **désordonnée** dans le **milieu extérieur** sous forme d'agitation thermique

→ dans le cas d'un **système isolé**

- si  $\Delta S = 0$ , l'évolution **réversible et le système est à l'équilibre**
- si  $\Delta S > 0$ , l'évolution **irréversible et la transformation est spontanée**, l'entropie de l'univers augmente toujours



*Plus le désordre augmente plus l'entropie augmente c'est-à-dire que lorsque la température, la fusion, la vaporisation ou le volume du système augmentent, on a une augmentation du nombre de molécule gazeuse)*

## 2) Enthalpie libre G

□ fonction d'état extensive qui conditionne la spontanéité d'une réaction

- si  $\Delta G^{\circ} > 0$ , la réaction est **endergonique** donc non spontanée
- si  $\Delta G^{\circ} = 0$ , la réaction est **à l'équilibre** donc la réaction n'évolue plus
- si  $\Delta G^{\circ} < 0$ , la réaction est **exergonique** donc spontanée

□ T (température) et P (pression) sont constants

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

$$\Delta_r G^{\circ} = \sum \nu \cdot \Delta G^{\circ} \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta G^{\circ} \text{ initiaux}$$

## 2) Energie libre F

□ fonction d'état extensive

□ T (température) et V (volume) sont constants

$$\square F = U - T \cdot S \quad \square \text{ donc dépend de l'entropie } S$$