



# THERMODYNAMIQUE

## I. Le système thermodynamique

Le **système** est la partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude thermodynamique. Tout ce qui n'appartient pas au système est considéré comme le **milieu extérieur**.

- **Système ouvert** : échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur (ex : organisme vivant).
- **Système fermé** : échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur (ex : circuit de fluide d'un réfrigérateur).
- **Système isolé** : n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur (*l'univers est le seul exemple de vrai système isolé, même si on assimile les calorimètres, thermos etc. à des systèmes isolés*).

→ 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 à un moment donné (masse m, volume V, température 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  $\rho$ )

☞ Mnémo : INTensive=INDépendante

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

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

R=constante des gaz parfaits =  $8,31 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

## B. Fonction d'état

Grandeur extensive, ne dépend que des variables d'état

Sa variation  $\Delta X$  ne dépend que de l'état initial et l'état final du système :

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

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

Il existe **4 fonctions d'état** :

- L'énergie interne (U)
- L'enthalpie (H)
- L'entropie (S)
- L'enthalpie libre (G)

## 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 ( $Q=0$ ). (rq : il peut quand même y avoir des échanges à l'intérieur)
- ❖ **Transformation isotherme** : transformation à température constante ( $T=\text{cste}$ ).
- ❖ **Transformation isobare** : transformation à pression constante ( $P=\text{cste}$ ).
- ❖ **Transformation isochore** : transformation à volume constant ( $V=\text{cste}$ ).

## D. Nature des réactions chimiques :

- **Réaction de synthèse** : Réaction qui entraîne la formation d'une espèce à partir de réactifs quelconques ou de corps purs simple. Ex :  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
- **Réaction de combustion** : Réaction au cours de laquelle un hydrocarbure se décompose en eau et en dioxyde de carbone par oxydation. Ex :  $C_4H_8(g) + 6 O_2(g) = 4 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$
- **Réaction de dissociation** : Dissociation d'une espèce chimique par rupture d'une ou plusieurs liaisons. Ex :  $Cl_2(g) = 2 Cl^{\cdot}(g)$
- **Réaction de mise en solution** : Mise en solution d'une espèce chimique au cours de laquelle le solvant se réarrange autour du soluté afin de minimiser l'énergie totale du système.

### III. État standard

#### A. Pression standard

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

$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg} = 0,9872 \text{ atm} \sim 1 \text{ atm}$  (/!\ PAS égal, **environ**)

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. Il est noté  $\Delta X^0$ .

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

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 !

Ex : à 25°C, l'eau liquide  $\text{H}_2\text{O}(l)$  est l'état standard de référence de l'eau.

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

Hydrogène  $\text{H}_{2(g)}$ , azote  $\text{N}_{2(g)}$ , oxygène  $\text{O}_{2(g)}$ , fluor  $\text{F}_{2(g)}$ , chlore  $\text{Cl}_{2(g)}$

Pour le carbone, l'état standard de référence est le **carbone graphite C(s)** à toutes les températures.

Pour le brome c'est le **dibrome liquide  $\text{Br}_{2(l)}$**  et pour l'iode c'est le **cristal d'iode  $\text{I}_{2(s)}$** , 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 :**

C'est la somme des quantités de chaleur (Q) et de travail (W) échangés entre le système et le milieu extérieur. Elle s'exprime en Joule (J) (tout comme le travail et la quantité de chaleur).

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

Pour les **réactions isochores**  $\Delta U$  est directement égale à la variation de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par le système : →  $\Delta U = Q_v$  ( $Q_v$  : quantité de chaleur échangée à V constant)

**L'enthalpie H :** pour les **réactions isobares** on utilise l'enthalpie, qui est plus adaptée.

On donne  $H = U + PV_{\text{gaz}}$  (En phase condensée P.V est négligeable devant celui des gaz)

Réaction isobare : →  $\Delta H = Q_p$  ( $Q_p$  : qtité de chaleur échangée à P constante)

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 = 4,18 joules)

#### 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  $\Delta_r Z^0$  exprimées en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  et à  $P^0$ .

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

Enthalpie standard de réaction, énergie interne standard de réaction :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + R \cdot T \cdot \sum \nu \text{ (gaz)}$$

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

Ex, à 298 °K :  $\text{CH}_4(g) + 2 \text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$   $\Delta_r H^0 = -758,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'enthalpie standard de réaction est égale à la **quantité de chaleur** échangée lors d'une réaction à une température et une pression constante .  $Q_{RP} = \Delta_r H^0$

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

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

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

## D. Loi de Kirchhoff

Les grandeurs standards de réaction sont tabulées à une température bien précise : 298K ; Cette loi permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une température T2 quelconque, connaissant sa valeur à une température T1.  $C_p$  = capacité calorifique molaire

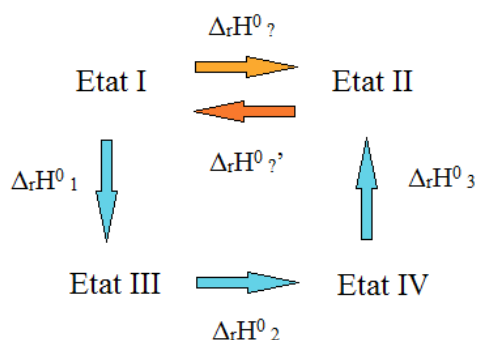
$$\Delta_r H^0(T2) = \Delta_r H^0(T1) + \Delta T \cdot (\sum \nu \cdot C_{p, \text{finaux}} - \sum \nu \cdot C_{p, \text{initiaux}})$$

## Loi de Hess

Permet de déterminer l'enthalpie standard de réactions dans certains cas,  $\Delta_r H^0$  est indépendante du chemin suivi, donc pour aller de l'état initial à l'état final on peut établir un **cycle thermodynamique**.

La loi de Hess peut être utilisée avec plusieurs types de réactions intermédiaires :

- réaction de formation d'un composé  $\rightarrow$  enthalpie standard de formation
- formation/dissociation de liaisons  $\rightarrow$  énergies de liaison
- réaction de changement d'état d'un corps pur)



D'après le premier principe :

$$\Delta_r H^0_1 = \Delta_r H^0_2 + \Delta_r H^0_3 + \Delta_r H^0_4$$

$$\text{Et } -\Delta_r H^0_3 = \Delta_r H^0_6$$

## E. 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 purs simples** correspondants aux éléments constituant cette espèce pris dans leurs **états standards de référence** à la température T.

On la note:  $\Delta_f H^0$

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

Toute réaction peut être écrite comme une combinaison linéaire des réactions de formation de chacune des espèces affectées du coefficient stoechiométrique de l'espèce dans la réaction étudiée:

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0$$

## F. Energies de liaison

L'énergie de liaison d'une molécule diatomique AB, notée  $D_{A-B}$ , 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:

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

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<sup>-1</sup>.



Si on connaît les énergies de liaison des différents constituants, on peut utiliser :

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot EI_{\text{corps initiaux}} - \sum \nu \cdot EI_{\text{corps finaux}}$$

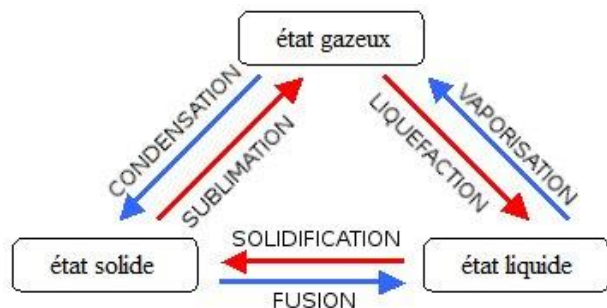
## G. Enthalpie standard de changement de phase

Selon les conditions de pression et de température, un corps peut se trouver sous différentes phase : solide, liquide ou gazeux. Sur le diagramme de phase figurent les trois domaines de stabilité de l'espèce, à la frontière de chaque domaine, les deux espèces coexistent, elles sont en équilibre.

$\rightarrow$  Dans le cas de l'eau, le **point triple** est le point où les trois états coexistent à l'équilibre. Il se situe à une pression de **6,11 mbar** et une température de **273,16 K**.

**Le point critique** est un point au-delà duquel les densités liquide-vapeur sont égales, il n'y a plus de transition liquide-vapeur. Il se situe à  $T=647,3 \text{ K}$  et  $P= 221,2 \text{ bar}$ .

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



Les enthalpies standards de changement d'état ne dépendent que de la température. Il y en a trois différentes :

- ☞ Solide=liquide →  $\Delta_{\text{fus}}H^0 = L_f$  Enthalpie molaire standard de **fusion** (=chaleur latente molaire de fusion)
- ☞ Liquide=gaz →  $\Delta_{\text{vap}}H^0 = L_v$  Enthalpie molaire standard de **vaporisation** (=chaleur latente molaire de vaporisation)
- ☞ Solide=gaz →  $\Delta_{\text{sub}}H^0 = L_s$  Enthalpie molaire standard de **sublimation** (=chaleur latente molaire de sublimation)

$$\Delta_{\text{sub}}H^0 = \Delta_{\text{fus}}H^0 + \Delta_{\text{vap}}H^0$$

## V. Second principe en 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 microscopique**. Plus l'entropie augmente, plus le désordre microscopique augmente.

Cas d'une transformation réversible :  $\Delta S_{\text{rev}} = Q / T$  (si T constante)

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

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_i \Delta S_{\text{finaux}}^0 - \sum \nu_i \Delta S_{\text{initiaux}}^0$$

Propriétés :

- Pour un système isolé ( $^6Q = 0$ ) qui évolue réversiblement :  $\Delta S = 0$
- Un système isolé qui évolue de manière irréversible (*spontanée*) 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  $T=0 \text{ K}$  ( $-273,15^\circ\text{C}$ ) est nulle  $S_{\text{cr}}(0\text{K}) = 0$

Donc à  $298^\circ\text{K}$  :  $\Delta_f H^0_{\text{corps pur}} = 0$  mais  $\Delta S^0_{\text{corps pur}} > 0$

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

L'entropie augmente si le désordre croît, donc si :

- ☞ Augmentation de la température
- ☞ Fusion et vaporisation
- ☞ Augmentation du volume d'un système
- ☞ Dilution d'une solution
- ☞ Dissolution d'un solide
- ☞ Transformation augmentant le nombre de moles gazeuses

→ On a donc :

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

## 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 constantes. Les transformations spontanées ayant lieu le plus souvent à pression constante, on privilégiera l'emploi de l'enthalpie libre G.

$$G = H - TS$$

## 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 :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

On peut appliquer la loi de Hess pour l'enthalpie libre :  $\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \Delta_f G^0$

Evolution spontanée :

Soit la réaction :  $A+B \leftrightarrow C+D$

Nous avons trois cas possibles :

- ☞  $\Delta_r G^0 < 0$  : la transformation est spontanée, **exergonique** (libère de l'énergie) dans le sens de formation C+D.
- ☞  $\Delta_r G^0 > 0$  : la transformation est **endergonique** (absorbe de l'énergie), elle est non spontanée dans le sens C+D mais favorable dans le sens A+B.
- ☞  $\Delta_r G^0 = 0$  : La transformation est à l'équilibre, elle n'évolue pas.

# FICHE FORMULES

- Loi de gaz parfaits :

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

- $P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} \sim 1 \text{ atm}$
- $1 \text{ Cal} = 4,18 \text{ J}$

## L'Energie interne (U) :

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q = -P \cdot \Delta V + Q$$

- A volume constant :  $\Delta U = Q_v$

## L'Enthalpie (H) :

$$H = U + P \cdot V$$

$$\Delta H = Q$$

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

- Si aucun gaz (ou si  $\Delta u = 0$ ) :  $\Delta H = \Delta U$
- U et H d'un gaz parfait ne dépend que de la température

## Echange de chaleur :

- $Q = m \cdot C_m \cdot \Delta T$
- $Q = n \cdot C_n \cdot \Delta T$
- En phase condensée (pas de gaz) :  $\Delta H = \Delta U = n \cdot C_n \cdot \Delta T$

## Enthalpie standard de formation :

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_f^0 \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^0 \text{ initiaux}$$

## Energie de liaison :

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu \cdot E_{\text{initiaux}} - \sum \nu \cdot E_{\text{finaux}}$$

## Loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_r^0 T_2 = \Delta H_r^0 T_1 + \Delta T \left( \sum \nu \cdot C_{p \text{ finaux}} - \sum \nu \cdot C_{p \text{ initiaux}} \right)$$

## L'Entropie (S) :

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta S^0 \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta S^0 \text{ initiaux}$$

- Pour un système isolé qui évolue réversiblement, à l'équilibre :  $\Delta S = 0$
- Pour un système isolé, si  $\Delta S > 0$  la transformation est spontanée

$$\Delta S_r^0 T_2 = \Delta S_r^0 T_1 + \Delta T \left( \sum \nu \cdot C_{p \text{ finaux}} - \sum \nu \cdot C_{p \text{ initiaux}} \right)$$

## L'Enthalpie libre (G) :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = \sum \nu \cdot \Delta G^0 \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta G^0 \text{ initiaux}$$

## L'Energie libre (F) :

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$