

# THERMODYNAMIQUE

## Les unités :

- **Température** : en Kelvin (K)  
 $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$
- **Volume** : en  $m^3$      $1dm^3 = 1L$
- **Pression** : en bar
- **Quantité de matière** : en mole (n)
- **Énergie** : en joule (J)     $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

## I/ Le système thermodynamique

**Système** = partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude thermodynamique

Tout ce qui n'appartient pas au système = **milieu extérieur**

- **Système ouvert** : échanges de **matière + énergie** avec l'extérieur  
ex: la cellule
- **Système fermé** : échange d'**énergie** avec l'extérieur  
ex: le circuit de fluide d'un réfrigérateur
- **Système isolé** : **ni matière ni énergie** échangée avec l'extérieur  
ex: l'univers en théorie est le seul système isolé

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

## II/ Description d'un système

### 1. Variable d'état

Grandeur thermodynamique pouvant fluctuer et mesurable, caractéristique d'un état du système

- Variable extensive : **proportionnelle** à la quantité globale de matière du système (masse m, volume V)
- Variable intensive : **indépendante** de la quantité globale de matière du système (pression P, température T, masse volumique  $\rho$ )

Une **équation d'état** relie certaines variables d'état comme la loi des gaz parfaits :  **$P.V=n.R.T$**

### 2. Fonction d'état

- Grandeur extensive qui ne dépend **que des variables d'état**
- Sa variation  $\Delta X$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, elle est **indépendante du chemin suivi**     $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$
- Il existe 4 fonctions d'état :
  - L'énergie interne U
  - L'enthalpie H
  - L'entropie S
  - L'enthalpie libre G

### 3. Transformations

Le passage du système d'un état initial à un état final se fait par des transformations.  
On retrouve :

- Transformation adiabatique : **sans échange de chaleur** avec l'extérieur
- Transformation isotherme : à **température constante**
- Transformation isobare : à **pression constante** (la pression est en bar !)
- Transformation isochore : à **volume constant**

### 4. État standard

- **État standard** : état physique d'un corps à la pression standard  $P^0$  et à la température  $T$  considérée en °C ou en K
- **Pression standard** :  $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mmHg} \neq 1 \text{ atm}$
- **État standard de référence** : état physique le plus stable d'un corps, à  $T$  donnée et sous  $P^0$

Pour un constituant, il est possible de définir plusieurs états standards mais il n'existe qu'un seul état standard de référence

#### Exemple :

Les états standards de l'eau à 298K sont l'eau vapeur, liquide ou solide. Mais parmi ces états, il n'y a qu'un seul état standard de référence selon la  $T$ :

- À 398 K (125°C), l'état standard de l'eau est  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- À 298 K (25°C), l'état standard de l'eau est  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- À 268 K (-5°C), l'état standard de l'eau est  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

#### Règles :

- **Gaz rare** : gaz parfait monoatomique
- **Les éléments autres que les gaz rares** : gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelque soit la température Ex:  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{F}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$
- **Le carbone** : carbone graphique  $\text{C}(\text{s})$  à toute température sous 1 bar
- **Le brome** : dibrome liquide  $\text{Br}_2(\text{l})$  à toute température
- **L'iode** : cristal d'iode  $\text{I}_2(\text{s})$  à toute température

### 5. Nature des réactions chimiques

- **Réaction de synthèse** : formation d'une espèce à partir de réactifs quelconques ou de corps purs simples Ex:  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$
- **Réaction de combustion** : un hydrocarbure se décompose en eau et en dioxyde de carbone Ex:  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + 6 \text{O}_2 = 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- **Réaction de dissociation** : rupture d'une ou plusieurs liaisons Ex:  $\text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{Cl}(\text{g})$
- **Réaction de mise en solution** : le solvant se réarrange autour du soluté pour minimiser l'énergie totale du système

### III/ Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie : l'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite  
La quantité d'énergie dans l'Univers est donc constante

#### 1. Energie interne U

- Elle correspond à la somme des quantités de chaleur Q et du travail W échangés entre le système et le milieu extérieur, exprimée en J
- Grandeur **extensive** indépendante du chemin suivi à l'inverse de Q et W

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

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = -P \cdot \Delta V + Q$$

- Si le volume est constant,  $\Delta U = Q_v$

#### 2. Enthalpie H

- Grandeur **extensive** plus adaptée pour les transformations **isobares**

$$H = U + PV$$

- Pour une transformation isobare, on a  $\Delta H = Q_p$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(U + PV) \\ &= U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} + P \cdot V_{\text{final}} - P \cdot V_{\text{initial}} \\ &= \Delta U + P \cdot \Delta V \\ &= -P \cdot \Delta V + Q + P \cdot \Delta V \\ &= Q \end{aligned}$$

- Pour une réaction isotherme et en considérant les gaz comme parfaits,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) \\ P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

#### 3. Capacité calorifique

**Capacité calorifique molaire ou massique** : quantité de chaleur à apporter à une mole (ou un kg) d'un corps pur, à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de **1K** sans changement de phase.

$$Q = m \cdot c_m \cdot \Delta T = n \cdot C_n \cdot \Delta T$$

C en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ou J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

V constant	P constante
$\Delta U = Q_v$ $= m \cdot c_v \cdot \Delta T$ $= n \cdot C_v \cdot \Delta T$	$\Delta H = Q_p$ $= m \cdot c_p \cdot \Delta T$ $= n \cdot C_p \cdot \Delta T$

- **Cas des gaz parfaits**

U et H d'un gaz parfait ne dépendent que de la température

$$\Delta U = Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

$$\Delta H = Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

- **Cas des phases condensées**

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

Ici,  $C_p = C_v$ . On parle juste de capacité calorifique molaire

#### 4. Enthalpie standard de formation

Une mole d'une espèce dans son état standard est formée à **partir de corps simples** se trouvant dans leur **état standard de référence** à la température T

Ex:  $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ , on note l'enthalpie standard de formation  $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g}))$

$\text{NO(g)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g})$  n'est pas la réaction de formation de  $\text{NO}_2(\text{g})$

- L'enthalpie standard de formation d'un **corps pur** dans son état standard de référence est **nulle**

$$\Delta H_f^\circ (\text{corps pur dans état de référence}) = 0$$

Ex:  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2(\text{l})) \neq 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Si on connaît les  $\Delta H_f^\circ$  des éléments intervenant dans la réaction,

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

Ex:  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{SO}_3(\text{g})$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \times (-400) - (0 + 2 \times (-300))$$

$\Delta H_f^\circ$ :  $\text{SO}_2(\text{g}) = -300$  ;  $\text{O}_2(\text{g}) = 0$  ;

$$= -800 - (-600) = -800 + 600$$

$\text{SO}_3(\text{g}) = -400$

$$= -200 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

#### 5. Energie de liaison

L'énergie de liaison d'une molécule diatomique AB, notée  $D_{A-B}$ , correspond à la variation d'énergie interne standard qui accompagne la réaction au cours de laquelle une mole de AB à l'état gazeux est dissociée, à 0 K, en deux radicaux à l'état gazeux selon :  $\text{A-B(g)} = \text{A}\cdot(\text{g}) + \text{B}\cdot(\text{g})$

$$D_{A-B} \approx \Delta H_r^\circ$$

- L'énergie de liaison est toujours **positive** car c'est l'énergie apportée à la réaction pour casser une liaison

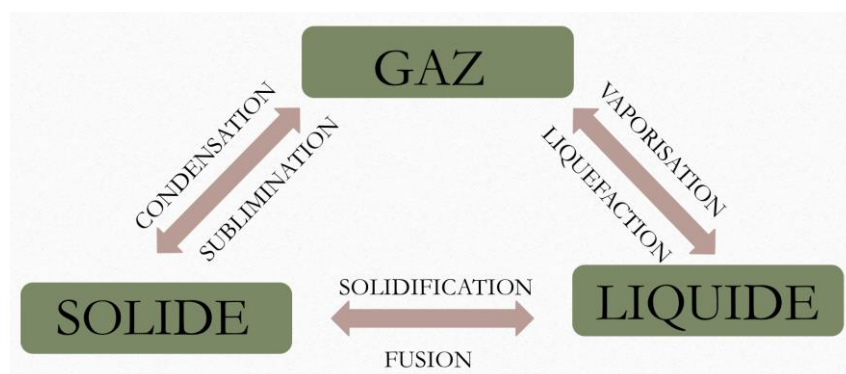
*Rappel: le système compte l'énergie de façon positive quand il la reçoit*

- en  $\text{kJ.mol}^{-1}$

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

Seul fois où on a initiaux – finaux !

#### 6. Enthalpie standard de changement d'état



## 7. Chaleur de réaction isotherme

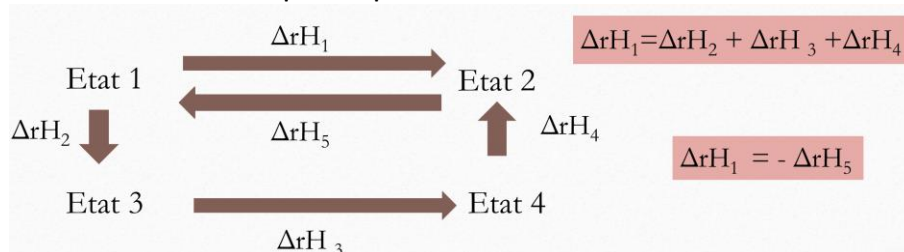
L'enthalpie standard de réaction à P constante est égale à la **chaleur de réaction**.

$$\Delta_r H^\circ = Q_r$$

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

## IV/ Loi de Hess

L'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  est **indépendante du chemin suivi** au cours d'une transformation et ne dépend que de l'état initial et final



## V/ Loi de Kirchhoff

Elle permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une température  $T'$  quelconque en connaissant sa valeur à une température  $T$

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

## VI/ Entropie S

Le deuxième principe de la thermodynamique = **principe d'évolution** permet de savoir si la réaction est spontanée ou non. Plus l'entropie augmente, plus le désordre microscopique augmente.

Une transformation spontanée (irréversible) augmente l'entropie d'un système isolé. L'univers étant considéré comme un système isolé, son entropie augmente continuellement.

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

- $T \nearrow$
- Fusion
- Vaporisation
- $\nearrow V$
- Dilution d'une solution
- Dissolution d'un solide
- $\nearrow$  nombre de molécules gazeuses

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

Utilité de l'entropie

- Pour un **système isolé**,
  - $\Delta S=0$  : Évolution **réversible**, en **équilibre**
  - $\Delta S>0$  : Transformation **spontanée**, **irréversible**
  - Loi de Hess :  $\Delta S_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{initiaux}}$
- L'entropie d'un **corps pur** au **0 absolu** (  $T=0K=-273,15^\circ C$  ) est **nulle** ( $\Delta S=0$ )  
 $\Delta S_{\text{corps pur}}(0K) = 0$
- Donc à 298 K ,  $\Delta H_f^\circ \text{ corps pur} = 0$  mais  $\Delta S_{\text{corps pur}} > 0$

## VII/ Enthalpie libre G et énergie libre F

- On utilise l'**enthalpie libre G** dans le cas de transformation à **T et P** constantes (GTP)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

La loi de Hess est applicable à l'enthalpie libre

$$\Delta G_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta G_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta G_f^\circ \text{ initiaux}$$

- L'**énergie libre F** est utilisée dans le cas de transformations à **T et V** constants  
 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

Evolution spontanée

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

- $\Delta G_r^\circ < 0$  : transformation **spontanée**, **exergonique**, libère de l'énergie dans le sens de formation C+D
- $\Delta G_r^\circ = 0$  : transformation à l'**équilibre**, n'évolue pas
- $\Delta G_r^\circ > 0$  : transformation **endergonique** (absorbe de l'énergie), **non spontanée** dans le sens de formation C+D mais favorable dans le sens A+B

*Non spontanée signifie que pour se faire, il faudra apporter de l'énergie à la réaction*

## FICHE RECAP

### Énergie interne U

- $\Delta U = W + Q = -P \cdot \Delta V + Q$
- volume constant :  $\Delta U = Q_v$

### Enthalpie H

- $H = U + PV$
- pression constante :  $\Delta H = Q_p$
- $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T$

### Capacité calorifique

- $Q = m \cdot c_m \cdot \Delta T = n \cdot C_n \cdot \Delta T$
- Cas des gaz parfaits : U et H d'un gaz parfait ne dépendent que de la température

$$\Delta U = Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

$$\Delta H = Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

- Cas des phases condensées :  $C_p = C_v$
- $\Delta H = \Delta U = n \cdot C \cdot \Delta T$

### Enthalpie standard de formation

- $\Delta H_f^\circ$  (corps pur dans état de référence)=0
- $\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ initiaux}$

### Énergie de liaison

- $D_{A-B} \approx \Delta H_r^\circ$
- $\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot \text{El corps initiaux} - \sum \nu \cdot \text{El corps finaux}$   
Seul fois où on a initiaux – finaux !

### Loi de Kirchhoff

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

### Entropie S

- $S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$        $\Delta S_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{initiaux}}$
- Pour un système isolé :  $\Delta S = 0$  : Évolution réversible  
 $\Delta S > 0$  : Transformation spontanée
- $\Delta S_{\text{corps pur}}(0K) = 0$

### Enthalpie libre G

- $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
- $\Delta G_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta G_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta G_f^\circ \text{ initiaux}$

### Énergie libre F

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

