

Thermodynamique

I. Système.

Un système est la partie de l'univers étudiée. Tout ce qui n'en fait pas partie appartient au milieu extérieur. Les différents types sont :

- Système **ouvert** : **échange de matière et d'énergie** avec le milieu extérieur (ex : cellule)
- Système **fermé** : **échange** seulement de l'**énergie** avec le milieu extérieur
- Système **isolé** : **aucun échange** avec le milieu extérieur

L'**énergie reçut par le système** est comptée de manière **positive** et celle cédée est comptée de manière négative. On parle de comptage **égoïste**

Un système est décrit par :

- Des variables d'états : caractéristiques du système, elles sont mesurables et varient en fonction des réactions. C'est la pression (P), la température (T), le volume (V), la quantité de matière (n)...
Elles sont reliées par l'équation d'état : **PV= nRT** avec $R=8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 - Les **variables extensives** sont **proportionnelles** à la quantité globale de matière du système.
 - Les **variables intensives** sont **indépendantes** de celle-ci.
- Des fonctions d'états : grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'états, sa variation (ΔX) ne dépend que l'état initial et de l'état final du système.
- Des transformations subit par le système, il en existe quatre sortes :
 - ✓ **Adiabatiques** : transformations **sans échange de chaleur**
 - ✓ **Isothermes** : transformations à **température constante**
 - ✓ **Isobares** : transformations à **pression constante**
 - ✓ **Isochores** : transformations à **volume constant**
 - Transformation remarquable : la **combustion**, elle consomme le réactif donné et du dioxygène et produit du dioxyde de carbone et de l'eau à l'état liquide
Exemple de la combustion du glucose : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - Pour connaître et comparer les transformations chimiques, on utilise :
 - État standard : état du constituant considéré à la pression standard (1bar) et à une température donnée. Il peut exister plusieurs états standards (ex : carbone graphite et carbone diamant à 298K)

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

- **État standard de référence** : état le plus stable du constituant à la pression standard et à la température donnée (ex : carbone graphite, $\text{C}(\text{s})$ à 298K). Pour les éléments gazeux, à 298K, l'état standard de référence est le gaz parfait diatomique, c'est le cas du dihydrogène ($\text{H}_2(\text{g})$), dioxygène ($\text{O}_2(\text{g})$), diazote ($\text{N}_2(\text{g})$), dichlore ($\text{Cl}_2(\text{g})$), difluor ($\text{F}_2(\text{g})$)

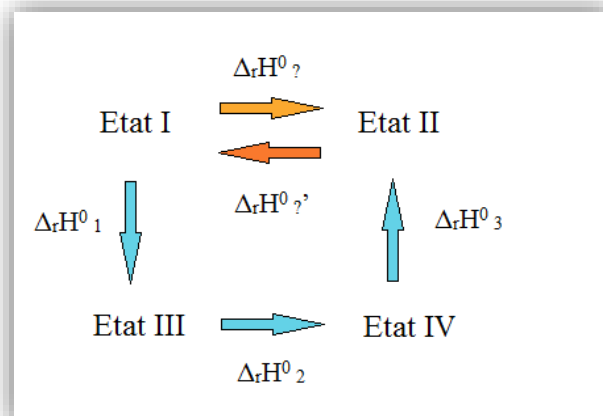
Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

5) Loi de Hess

L'enthalpie standard de réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Pour connaître une enthalpie standard de réaction il suffit de passer par un cycle thermodynamique :

Selon $\Delta_r H^0 ? = \Delta_r H^0_1 + \Delta_r H^0_2 + \Delta_r H^0_3$

Et $-\Delta_r H^0 ? = \Delta_r H^0_3'$

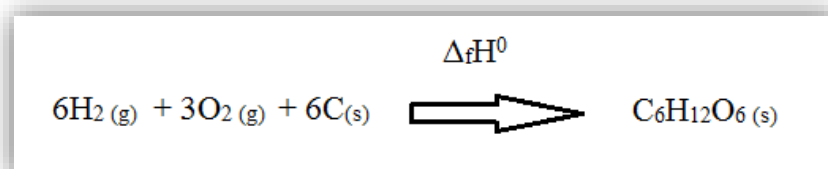


6) Enthalpie standard de formation d'une espèce chimique

=enthalpie standard de la réaction de formation de cette espèce à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence à la température de la réaction. Elle est notée $\Delta_f H^0$

Ainsi l'enthalpie standard de formation d'un corps simple correspondant à l'état standard de référence de l'élément est nulle. Ex : $\Delta_f H^0 (\text{O}_2 \text{ gaz}) = 0$

Or $\sum v_i \cdot \Delta_f H^0_i = \Delta_r H^0$, l'enthalpie standard de formation est donc utilisable dans un cycle de Hess.



7) Energie de liaison

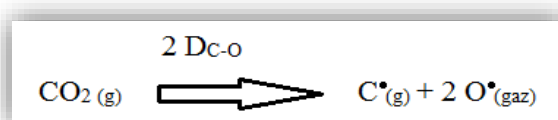
C'est l'équivalent de l'enthalpie libérée lors de la dissociation d'une mole de réactif gazeux en deux radicaux à l'état gazeux.

$D_{\text{C-O}}$: énergie de liaison carbone - oxygène

$\sum v_i \cdot D_i = \Delta_r H^0$, l'énergie de liaison est donc aussi utilisable dans un cycle de Hess.

$v_i < 0$: nombre de liaison d'espèce i créé

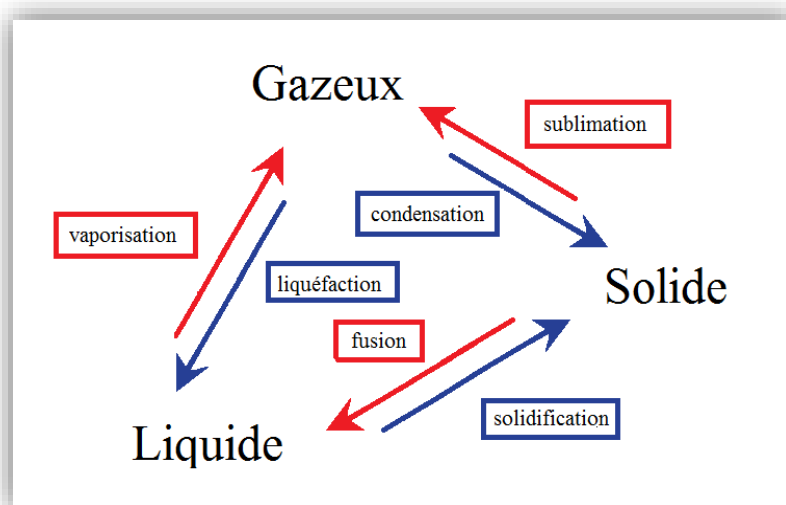
$v_i > 0$: nombre de liaison d'espèce i rompu



Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

8) enthalpie standard de changement de phase

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 ($\Delta_{\text{fus}}H^0$, $\Delta_{\text{sol}}H^0$...) sont elles aussi utilisables dans le cycle de Hess.

III. Second principe de la thermodynamique, le principe d'évolution

Ce second principe permet de savoir si la réaction est spontanée ou non. Il recourt à une nouvelle fonction d'état extensive, l'entropie S . Dans un système fermé, et à température constante :

- Pour une réaction réversible : $\Delta S_{\text{rev}} = \frac{Q}{T}$
- Pour une réaction irréversible : $\Delta S_{\text{ir}} = S_{\text{créée}} + \frac{Q}{T}$

1) L'entropie absolue

L'entropie d'un corps pur, parfaitement cristallin, à 0K est nulle $S_{\text{cr}}(0\text{K}) = 0$

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

Les expérimentations thermochimiques ont permis de déterminer que $S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$

2) Entropie standard de réaction

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu_i \cdot S_i^0$$

3) Enthalpie libre ΔG et réaction spontanée

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ soit } \Delta G = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{gaz}} - \Delta(TS)$$

Pour une réaction à température et à pression constante $\Delta G = Q - T\Delta S$

Ainsi une **transformation spontanée** est conditionnée par $\Delta S > \frac{Q}{T}$ soit $\Delta G < 0$

Cette règle est aussi valable pour l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$. Et lorsque $\Delta_r G^0 = 0$ la **réaction n'évolue plus**

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 \text{ et } \Delta_r G^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta_r G^0$$

Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite