

Thermodynamique



I- Description d'un système thermodynamique

1. Définitions

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

On distingue 3 types de systèmes :

- Le système ouvert : échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur (ex : une ϕ)
- Le système fermé : échange de l'énergie avec le milieu extérieur (ex : piles électriques)
- Le système isolé : n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur. (ex : bouteille thermos)

Par convention le système compte de l'énergie positive quand il la reçoit, négative quand il la cède

2. Description d'un système

a. Variable d'état

Un système peut être décrit grâce à des grandeurs thermodynamiques appelées variable d'état, dont les valeurs peuvent fluctuer au cours d'une transformation.

- Une variable d'état est **mesurable** et elle est **caractéristique d'un état du système**. Elle peut être de 2 types :
 - Les variables **extensives** sont proportionnelles à la quantité globale de matière du système (exemples : la masse m , le volume V , la longueur l)
 - Les variables **intensives** sont indépendantes de la quantité globale de matière du système (exemples : la pression P , la température T , la masse volumique ρ)
- Les **équations d'état** sont des relations liant plusieurs variables d'état entre elles, permettant de décrire complètement un système sans connaître toutes les variables.
Exemple : l'équation des gaz parfaits : $P.V = n.R.T$ est une équation d'état.

b. Fonction d'état

Une fonction d'état (X) est une grandeur **extensive** qui ne dépend que des variables d'état. Elle est constante pour un état donné du système. **Sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système**, elle est indépendante des transformations qui amènent le système d'un état à l'autre : $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$

Exemple : On considère la fonction « altitude » A , fonction d'état de la randonnée. Supposons que pour aller d'un sommet (1) à 2500 m à un sommet (2) à 2600 m, deux chemins s'offrent à un randonneur : un chemin qui suit la ligne de crête, et un qui redescend dans la vallée à 500 m d'altitude.

La variation d'altitude ΔA est la même pour les deux chemins : $\Delta A = A(2) - A(1) = 100 \text{ m}$.

3. Différents types de transformations

- Les transformations **isothermes** se font à **température constante**.
- Les transformations **isobares** se font à **pression constante**
- Les transformations **isochores** se font à **volume constant**.
- Les transformations **adiabatiques** se font **sans échange de chaleur** avec le milieu extérieur.

II- L'état standard

Pour comparer des données issues de plusieurs réactions, on définit parmi les différents états possibles de la matière un **état standard**. Il ne correspond pas à une température fixée : à chaque température correspond un état standard particulier → *il faut préciser la température pour définir l'état standard considéré !*

Il existe pour un même composé plusieurs états standard à une même température T (ex : à 298K on peut trouver de l'eau vapeur, de l'eau liquide ou de l'eau solide). On distingue l'un d'entre eux, appelé **état standard de référence** correspondant à l'état standard du corps pur simple à cette température. Exemple : à 125°C, l'état standard de référence de l'eau est l' $H_2O_{(g)}$, alors qu'à -5°C c'est l' $H_2O_{(s)}$.

Pour certaines espèces chimiques l'état standard de référence ne respecte pas la règle générale :

Type d'élément	État standard de référence, à toute température (sous 1bar)
Tout élément (sauf gaz rare) à $T_{\text{ébullition}} < 25^\circ\text{C}$	Gaz parfait diatomique (ex : H_2 ; N_2 ; F_2 ; O_2 ; Cl_2).
Carbone	Carbone graphite $C_{(s)}$
Brome	Dibrome liquide $Br_{2(l)}$
Iode	Cristal d'iode $I_{2(s)}$

III- Premier principe de la thermodynamique

a. Énergie interne U

On peut définir pour tout système, une grandeur extensive, homogène à une énergie, appelée **énergie interne** notée **U** exprimée en J (dans le SI) ou en calorie (**1 cal = 4,18J**).

La variation d'énergie interne ΔU d'un système au cours d'une transformation :

- ne dépend que des états initial et final du système : $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$
- est égale à la somme des quantités de chaleur Q et de travail W échangées entre le système et le milieu extérieur → $\Delta U = W + Q$

Attention : l'énergie interne U est une fonction d'état, mais le travail W et la chaleur Q non !

Transformation isochore : Si une transformation se fait à volume constant, le travail des forces de pression est nul → $W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_V$ Avec Q_V la qntité de chaleur échangée ds transfo isochore

b. Enthalpie

Les réactions ont le plus souvent lieu à pression constante. Dans ces conditions, on utilise l'**enthalpie** notée **H** exprimée en J (dans le SI), une fonction d'état plus adaptée : $H = U + PV$

Transformation isobare : Si une transfo se fait à pression constante, la quantité de chaleur échangée Q_P est égale à la variation d'enthalpie du système : $\Delta H = Q_P$

c. Relation entre ΔU et ΔH

Par définition, on a : $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV)$.

Si on distingue les différents constituants, on a : $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{solides}} + \Delta(PV)_{\text{liquides}} + \Delta(PV)_{\text{gaz}}$.

Pour les phases solides et liquides, le PV est négligeable devant celui des gaz → $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{gaz}}$

Transformation isotherme : Si une transformation se fait à température constante, et en considérant les gaz comme parfaits, on a : $\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n_{\text{gaz}}$

d. Échange de chaleur lors d'une variation de température pour un corps pur

Définition : Les capacités calorifiques massiques (respectivement molaires) désignent les quantités de chaleur nécessaires à apporter à un kilogramme (resp une mole) d'un corps pur à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de 1K.

- c_p est la capacité calorifique **massique** à pression constante, exprimée en $J.kg^{-1}.K^{-1}$
- c_v est la capacité calorifique **massique** à volume constant, exprimée en $J.kg^{-1}.K^{-1}$
- C_p est la capacité calorifique **molaire** à pression constante, exprimée en $J.mol^{-1}.K^{-1}$
- C_v est la capacité calorifique **molaire** à volume constant, exprimée en $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Transformation isobare : $Q_p = m.c_p.\Delta T = n.C_p.\Delta T$

Transformation isochore : $Q_v = m.c_v.\Delta T = n.C_v.\Delta T$

- **Pour un gaz parfait**, l'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température (même si la transfo n'a pas lieu à volume ou pression constante).

$$\Rightarrow \Delta H = n.C_p.\Delta T \quad \& \quad \Delta U = n.C_v.\Delta T$$

- **Pour des phases condensées, liquide ou solide** : $\Delta H = \Delta U = n.C.\Delta T$

Pour les phases condensées, $C_p = C_v$, on parle donc de capacité calorifique molaire C .

IV- Thermochimie

Une transformation chimique est décrite par son avancement ξ (mol) : $\xi = (n_t - n_0) / \nu$

- $n_t - n_0$ est la variation du nombre de mole entre l'instant initial et l'instant t
- ν le coefficient stœchiométrique affecté à l'espèce : $\nu < 0$ pour les réactifs ; $\nu > 0$ pour les produits.

Il existe différents types de réactions chimiques :

∴ Réaction de synthèse : (ex: $CH_{4(g)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2 H_{2(g)}$)

∴ Réaction de combustion : un hydrocarbure se décompose en eau et en dioxyde de carbone par oxydation ($Hydrocarbure + xO_{2(g)} = yCO_{2(g)} + zH_2O_{(l)}$, attention à bien équilibrer la réaction).

∴ Réaction de dissociation : par rupture d'une ou plusieurs liaisons (ex: $Cl_{2(g)} = 2 Cl_{(g)}$)

1. Grandeur de réaction

L'énergie interne U et l'enthalpie H sont des grandeurs extensives.

- Pour pouvoir comparer les résultats obtenus sur diverses expériences, on les ramène à des **grandeurs de réaction** intensives, respectivement $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$ exprimées en $J.mol^{-1}$. Ces grandeurs correspondent, pour une réaction donnée, à la variation de la grandeur d'état U (ou H) en fonction de l'avancement ξ de la réaction à T et P constantes.
- Pour pouvoir comparer les données thermodynamiques entre elles, on doit se ramener à un état standard avec une pression fixée à 1bar. On utilise donc des **grandeurs standard de réaction**, notées $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ exprimées en $J.mol^{-1}$.

La formule reliant les énergies internes et enthalpies standard de réaction est :

$$\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r U^\circ(T) = R.T.\Delta_r \nu_{(gaz)}$$

2. Chaleur de réaction isotherme

La chaleur de réaction Q_R est la quantité de chaleur reçue ou cédée par un système au cours d'un avancement ξ de la réaction à une température T . Les réactions ont lieu le plus souvent à pression standard P constante. Dans ce cas on a : $Q_{RP} = \Delta_r H^\circ$, et la réaction peut être :

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

3. Lois de Kirchhoff

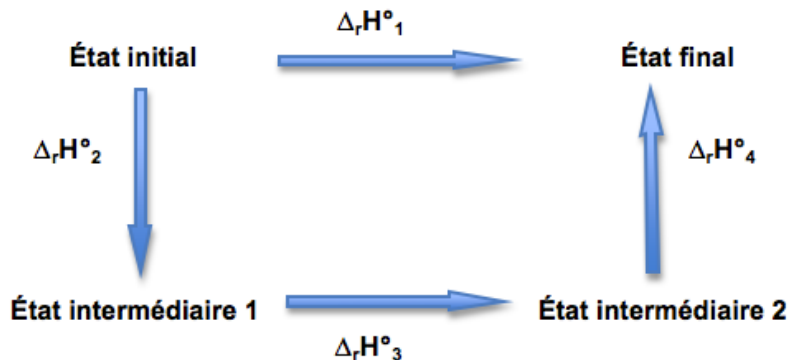
Elles permettent de trouver les grandeurs standard de réaction à n'importe quelle température :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT \quad \text{et} \quad \Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v^\circ dT$$

V- Détermination des enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$:

Loi de Hess : L'enthalpie H étant une fonction d'état, $\Delta_r H^\circ$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Ainsi, quand $\Delta_r H^\circ$ n'est pas calculable, on établit un cycle thermodynamique grâce auquel on pourra la calculer en suivant une autre voie, en envisageant un chemin passant par des états intermédiaires dont on connaît les $\Delta_r H^\circ$.

$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3 + \Delta_r H^\circ_4$$



L'enthalpie standard de réaction mise en jeu au cours d'une réaction donnée est égale et de signe contraire à celle mise en jeu lors de la réaction inverse.

Attention : lors de l'addition des différents termes, le sens des flèches de chacune des étapes conditionne le signe à mettre devant le ΔH .

1. Enthalpie standard de formation

La réaction standard de formation d'une espèce chimique (à une température T et dans un état physique donnée) est la réaction au cours de laquelle une mole de cette espèce dans son état standard est formée à partir des corps simples des éléments qui la constituent (dans leur état standard de référence à la température T).

Exemple : réaction standard de formation de $Fe(OH)_2$ à 298 K : $Fe_{(s)} + O_{2(g)} + H_{2(g)} = Fe(OH)_2$

L'enthalpie standard de formation est l'enthalpie de cette réaction, notée ΔH_f° .

!! L'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état de référence est nulle. Exemples : $\Delta H_f^\circ(C_{(s)}) = 0$; $\Delta H_f^\circ(O_{2(g)}) = 0$.

Toute réaction peut être écrite comme une combinaison linéaire des réactions de formation de chacune des espèces affectée du coeff stœchiométrique de l'espèce dans la réaction étudiée.

$$\Leftrightarrow \Delta_r H^\circ = \sum v_i \cdot \Delta_f H_i^\circ \quad \text{avec } v_i < 0 \text{ pour les réactifs et } v_i > 0 \text{ pour les produits}$$

EX : $CO_{2(g)} + 2H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$: $\Delta H_r^\circ = -\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) - 2\Delta H_f^\circ(H_{2(g)}) + \Delta H_f^\circ(CO_{(g)}) + \Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)})$

2. Énergies 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 2 radicaux à l'état gazeux** : $A-B_{(g)} = A^{\bullet}_{(g)} + B^{\bullet}_{(g)}$.

On peut montrer que : $D_{A-B} = \Delta_r U^{\circ}(0K) \approx \Delta_r H^{\circ}(T)$

L'énergie de liaison est toujours positive puisque correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour casser une liaison. Elle est exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les énergies de liaison des molécules utilisées dans une réaction peuvent permettre de trouver l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}$.

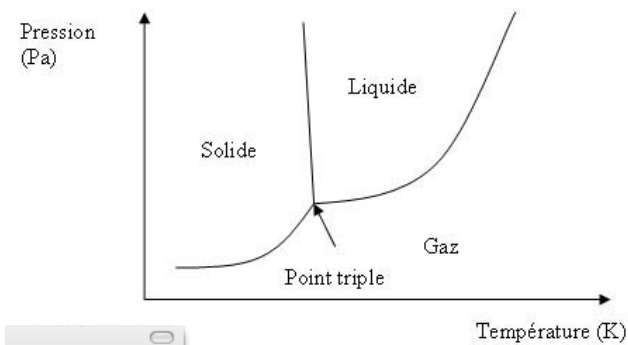
Exemple : $CH_{4(g)} + Cl_{2(g)} = CH_3Cl_{(g)} + HCl_{(g)}$: $\Delta_r H^{\circ} = 4D_{C-H} + D_{Cl-Cl} - D_{C-Cl} - 3D_{C-H} - D_{H-Cl}$.

VI- Changement d'état

1. Diagramme de phase

Un diagramme de phase d'une espèce est une représentation en 2D sur laquelle figurent les domaines de stabilité des trois états de l'espèce (solide, liquide, gaz). A la frontière entre 2 domaines, les deux espèces considérées coexistent, en équilibre.

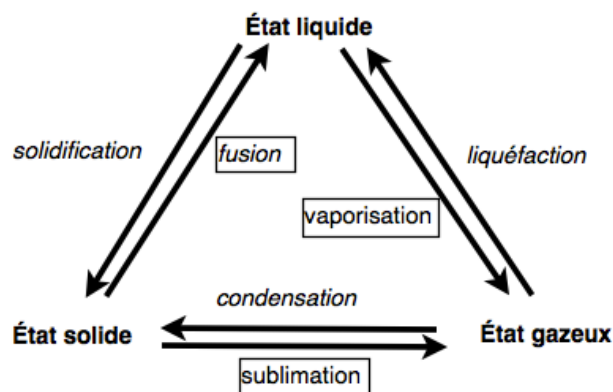
Exemple : Diagramme de phase de l'eau :



Le point triple est l'endroit où les 3 phases coexistent à l'équilibre.

2. Enthalpie standard de changement d'état

Au cours d'une réaction chimique, un corps pur peut changer d'état physique lorsque la température ou la pression varient. Ce changement a lieu à une température caractéristique pour une pression donnée.



Les 3 enthalpies standard de changement d'état sont reliées par la relation :

$$\Delta H_{\text{sub}} H^{\circ} = \Delta H_{\text{fus}} H^{\circ} + \Delta H_{\text{vap}} H^{\circ}$$

VII- Second principe : l'entropie

Ce second principe est un principe d'évolution, nous permettant de déterminer si la réaction est spontanée ou non. Il se base sur l'entropie S, qui est une fonction d'état extensive.

Pour une réaction réversible : $\Delta S_{\text{rev}} = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ → pour un système isolé $\Delta S_{\text{rev}} = 0$

Pour une réaction irréversible : $\Delta S_{\text{irr}} = S_{\text{créée}} + \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ → pour un système isolé l'entropie augmente ⇒ L'entropie de l'univers augmente continuellement.

Si $\Delta S > 0$, la transformation est spontanée, et si $\Delta S = 0$, le système est en équilibre.

Entropie absolue d'un corps pur

3^e principe de la thermodynamique : l'entropie d'un corps pur cristallin au zéro absolu est nulle !

$S_{\text{cp}}(0\text{K}) = 0$

Il est donc possible de déterminer les entropies absolues de tout corps pur à toute température (grâce aux lois de Kirchoff : $\Delta_r S^\circ = \sum S_i^\circ$)

L'entropie molaire standard absolue d'une espèce gazeuse est plus élevée car le désordre dû à l'agitation thermique est très important : $S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$