

# CHAPITRE I : NOTIONS PRELIMINAIRES

## INTRODUCTION

La thermodynamique est la science des *échanges d'énergie* entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de **transformations de la matière**.

Elle ne s'intéresse pas aux *mécanismes réactionnels* élémentaires qui président à ces transformations, ni à la *vitesse* à laquelle les systèmes évoluent.

### A quoi sert la thermo ?

Tous les processus naturels sont soumis aux lois fondamentales de la thermodynamique.

Dans les cas simples ces lois peuvent permettre de prévoir le sens de **l'évolution** d'un système et même parfois **le bilan énergétique** d'une transformation.

La matière : quelques définitions.

- les états de la matière (liés à la cohésion entre les atomes ou molécules)
  - **l'état gazeux**
  - **l'état liquide**
  - **l'état solide**
- les corps (molécules toutes identiques)
  - **corps simple** (atomes tous identiques)
  - **corps composé** (atomes différents)
- les mélanges (molécules différentes)
  - **homogènes** (propriétés identiques en tout point)
  - **hétérogènes**.
- les phases (molécules identiques ou différentes)
  - **gazeuse**
  - **liquides**
  - **solides**

## I/ Grandeurs caractéristiques, état d'un système

### I-1) Systèmes thermodynamiques : définitions

Le **système** : portion de l'univers qu'on choisit d'étudier. Défini par la quantité de matière qu'il contient, par **l'état** dans lequel se trouve cette matière, et par les **paramètres** qui définissent cet état.

La **phase** est une portion de système à l'intérieur de laquelle les propriétés physico-chimiques demeurent constantes: une phase est caractérisée par sa **composition** et son **état**.

Un **constituant** = un corps

Système **homogène** : une seule phase.

Système **hétérogène** : plusieurs phases.

Le **milieu extérieur** est tout ce qui n'est pas le système.

Comment peut être un système ?

- **isolé** : pas d'échange d'énergie ni de matière.
- **fermé** : pas d'échange de matière, échange d'énergie.
- **ouvert** : échange d'énergie et de matière.
- à l'**équilibre stable** : propriétés constantes dans le temps.
- à l'**équilibre métastable**.
- il peut **évoluer**.

## I-2) Etat d'un système, variables et fonctions d'état

Pour définir l'**état d'un système** il faut être capable de préciser à chaque instant la valeur numérique de chacun des paramètres caractéristiques du système.

Ces paramètres caractéristiques sont appelés **variables d'état** :

- Les variables d'état **extensives** dépendent de la quantité de matière : masse, volume.
- Les variables d'état **intensives** ne dépendent pas de la quantité de matière : température, pression, masse volumique.

En général les variables d'état dépendent les unes des autres : on les appelle alors **fonctions d'état**.

Exemple : Si le système est un gaz parfait :  
où :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ (équation d'état)}$$

**P** est la pression du gaz en Pa

**V** est le volume occupé par le gaz en  $m^3$

**T** la température en K

**n** est le nombre de moles du gaz

**R** est la constante des gaz parfaits,  $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

## Pression partielle

**La pression partielle** d'un gaz parfait  $i$  dans un mélange de gaz parfaits de pression totale est définie comme la pression qui serait exercée par les molécules du gaz  $i$ , si ce gaz occupait seul tout le volume offert au mélange, à la température de celui-ci. Elle correspond donc à la contribution de ce gaz  $i$  à la pression totale du mélange.

$$P_i = x_i \cdot P_T$$

$P_i$  : pression partielle du gaz dans le mélange

$P_T$  : pression totale

$x_i$  : la fraction molaire du constituant considéré dans le mélange :

$$x_i = n_i / n_{\text{tot}}$$

## I-3) Evolution des systèmes thermodynamiques

### I-3-1) Cas d'un système isolé

- s'il est à l'équilibre rien ne se passe.
- s'il n'est pas à l'équilibre, il va évoluer **spontanément** vers un état d'équilibre selon un **processus naturel irréversible**.

### I-3-2) cas d'un système fermé

S'il échange de l'énergie, il faut envisager deux possibilités :

- le système évolue *spontanément selon un processus naturel irréversible* jusqu'à un nouvel état d'équilibre stable.
- le système évolue *infiniment lentement selon une transformation quasi-statique*, dans un processus *réversible*.

Exemple de l'eau dans la cocotte minute.

L'énergie qui s'échange au cours de la transformation des systèmes fermés peut être sous deux formes :

- **l'énergie calorifique** : celle qui fait intervenir la chaleur;
- **l'énergie mécanique** : prise au sens large, incluant toutes les autres formes d'énergie connues

## I-4) Chaleur et travail

### I-4-1) Energie calorifique

Liée aux notions de **chaleur perçue** et de **température**.

Généralement, l'échange de chaleur est la conséquence d'une différence de température (des corps chauds vers les corps froids).

Mais attention :

- un échange de chaleur ne s'accompagne pas obligatoirement d'une différence de température (transformation **isotherme**)
- une différence de température n'est pas forcément due à un échange de chaleur (transformation **adiabatique**)

On admet que la quantité de chaleur reçue par un corps à **pression constante** se traduisant par une variation de température  $dT$  est de la forme :

$$dQ = m \cdot c \cdot dT \quad (\text{si } c \text{ en } J.K^{-1}.g^{-1})$$

$$dQ = n \cdot c \cdot dT \quad (\text{si } c \text{ en } J.K^{-1}.mol^{-1})$$

avec **m** la masse du corps (**n** nombre de mole)  
**c** chaleur massique (caractéristique du corps)

Ex : mélange eau chaude – eau froide.

**Convention de signe** pour les échanges d'énergie :

- ce qui entre dans le système : positif
- ce qui sort du système : négatif

\* Si le système absorbe de l'énergie thermique ( $Q > 0$ ), la transformation est **endothermique**.

\* Si le système fournit de la chaleur ( $Q < 0$ ), la transformation est **exothermique**.

Quand il y a changement d'état, la quantité de chaleur reçue par un système s'écrit :

$$Q = m \cdot L$$

où **L** est la chaleur latente massique de changement d'état.

Les chaleurs latentes de fusion  $L_f$  ou  $\Delta H_f$  (transition solide à liquide), de vaporisation  $L_v$  ou  $\Delta H_v$  (transition liquide à vapeur) et de sublimation  $L_s$  ou  $\Delta H_s$  (transition solide à gaz) sont positives c'est à dire qu'il faut fournir de la chaleur pour faire fondre un solide, vaporiser un liquide ou sublimer un solide.

Les chaleurs latentes de solidification, de condensation à l'état liquide et de condensation à

l'état solide sont respectivement opposées à celles de fusion, de vaporisation et de sublimation.

#### I-4-2) Travail mécanique

Exemple du gaz dans un piston.

Travail (énergie) = force x déplacement :

$$dW = - P_{\text{ext}} \cdot dV \quad (\text{travail reçu})$$

Cas particuliers :

- si la pression extérieure reste constante pendant la transformation: transformation irréversible

$$W = - P_{\text{ext}} \cdot (V_B - V_A) \quad \text{ou} \quad W = - P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

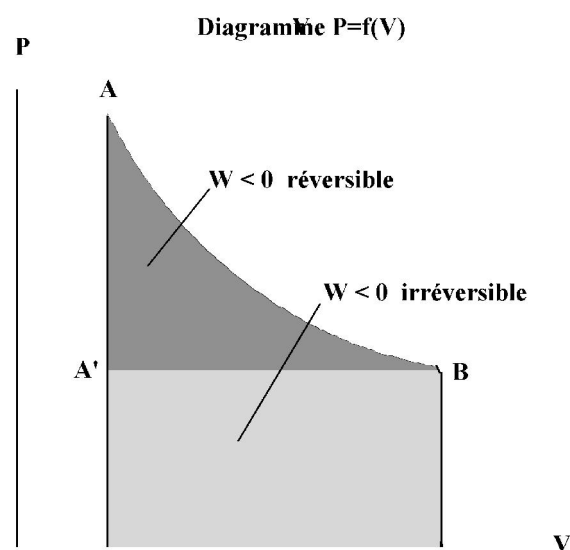
- si la transformation est réversible :  $T = \text{constante}$  et  $P = P_{\text{ext}}$  à tout instant. Pour une mole de gaz parfait :

$$dW = - P \cdot dV = -RT dV/V \Rightarrow W = RT \ln (V_A/V_B)$$

Conséquence :

**Le travail n'est pas une fonction d'état** : le travail reçu par le système ne dépend pas seulement de l'état initial A et de l'état final B, mais aussi du chemin suivi lors du processus.

Exemple : détente réversible ou irréversible, diagramme de Clapeyron



## CHAPITRE II : PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE,

### I) Enoncé du premier principe

*Dans tout processus faisant passer un système d'un état d'équilibre initial A à un état d'équilibre final B, la somme des quantités de chaleur et de travail reçues par le système ne dépend pas du chemin suivi pour faire la transformation, mais seulement de l'état initial et de l'état final.*

Attention : Chaleur et travail ne sont pas des fonctions d'état. C'est leur somme qui est une fonction d'état.

Conséquences :

-Le premier principe de la thermodynamique affirme le caractère *indestructible* de l'énergie : lors de processus faisant évoluer les systèmes, les différentes formes d'énergie sont susceptibles de se transformer les unes dans les autres comme le travail en chaleur et réciproquement, par exemple.

-dans un cycle, quand état initial = état final, la somme  $W+Q=0$

### II) Energie interne U

L'application du premier principe, nous dit que :

$$(W + Q)_{B}^A = \text{constante}$$

La somme  $(W + Q)$  pour une transformation quelconque d'un système fermé a toujours la même valeur quelque soit le chemin suivi; il s'agit donc de la variation d'une **fonction d'état** du système.

Cette fonction d'état s'appelle **énergie interne** et se note **U**.

$$(W + Q)_{B}^A = (U_B - U_A) = \Delta U$$

Remarques:

- On ne peut connaître la valeur absolue de l'énergie interne mais on peut seulement en mesurer les variations.

- La fonction **U** étant une fonction d'état, sa différentielle est une différentielle totale exacte qui peut s'écrire, d'après ce qui précède :

$$dU = dW + dQ$$

- la connaissance de l'état d'un système fixe de façon univoque l'énergie interne, mais la seule connaissance de l'énergie interne d'un système ne suffit pas à caractériser son état.

## II -1) Cas particuliers

- 1) si le système subit un *cycle* de transformation *fermé*, la variation d'énergie interne est **nulle**;
- 2) si le système est *isolé* il ne peut y avoir d'échange avec l'extérieur (ni travail, ni chaleur) et la variation d'énergie interne est **nulle**;
- 3) si la transformation est effectuée à température constante, la variation d'énergie interne est **nulle**; (loi de joule).
- 4) si la transformation est effectuée à *volume constant*,  $dV = 0$  et  $dW = 0$ , on a alors :  $dU = dQ$  et par conséquent

$$\Delta U = (U_B - U_A) = Q_V = \int m C_V dT$$

Remarque: comme U est une fonction d'état, **cette relation est toujours applicable**.

- 5) si la transformation est *réversible*, seul cas où  $P = P_{\text{ext}}$  constamment, on a :

$$dW = - P. dV \text{ et } dU = dQ - P. dV$$

## III) Transformations à pression constante : l'enthalpie H

La plupart des réactions chimiques se font à pression constante, la pression atmosphérique. Dans ces conditions, si  $Q_P$  est la chaleur échangée lors de la transformation à pression constante, on peut écrire :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_P = - P.(V_2 - V_1) + Q_P = Q_P - P.\Delta V$$

d'où l'on tire :

$$Q_P = \Delta U + P.\Delta V = (U_2 + P.V_2) - (U_1 + P.V_1)$$

La chaleur échangée à pression constante se comporte comme la variation d'une fonction d'état, combinaison linéaire des fonctions d'état énergie interne, volume et pression. Cette nouvelle fonction d'état s'appelle **enthalpie** et se note **H** :

$$H = U + P.V$$

$$\text{Avec } \Delta H = Q_P = \int m C_p dT$$

Remarques :

- La fonction enthalpie ne peut être déterminée en valeur absolue, on ne peut mesurer que des variations au cours des transformations.
- La fonction enthalpie est particulièrement importante en chimie du fait que la majorité des réactions chimiques ont lieu sous la pression atmosphérique; les valeurs numériques des variations d'enthalpie des principales substances sont dans les tables.

- pour les transformations à température constante, la variation d'enthalpie est nulle (loi de joule).
- la relation  $\Delta H = \int m C_p.dT$  est **toujours applicable**.

#### IV) Capacités calorifiques à pression constante et à volume constant

La capacité calorifique d'une substance est le rapport de la quantité de chaleur échangée par la variation de température qu'elle provoque :

Considérons une mole de gaz parfait évoluant de A à B selon un processus à pression constante. On a alors :

$$dU = dQ_P + dW = C_P.dT - P.dV$$

Or l'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit, pour une mole :

$$P.V = R.T, \text{ d'où : } P.dV + V.dP = R.dT$$

et comme  $dP = 0$  (processus à pression constante) :

$$P.dV = R.dT = - dW$$

$$\text{D'où } dU = C_V.dT = - R.dT + C_P.dT$$

d'où l'on déduit la *relation de Mayer* :

$$C_P - C_V = R$$

Si l'on pose :  $\gamma = C_P/C_V$ , pour une mole de gaz parfait on a :

$$C_V = 3/2.R \text{ et } C_P = 5/2.R, \text{ d'où : } \gamma = 5/3.$$

#### V) Les applications du premier principe

##### V-1) Calculs de chaleurs de réactions

A partir des relations mathématiques, on peut calculer les énergies mises en jeu au cours de :

- Transformations isothermes et adiabatiques d'un gaz parfait
- Chaleur de réaction à volume constant  $Q_V$  (transformations isochores)
- Chaleur de réaction à pression constante  $Q_P$  (transformations isobares)

##### V-2) Etat standard

Pour tout corps pur, l'**état standard** est l'état physique le plus stable (du point de vue thermodynamique) dans lequel il se trouve à la pression atmosphérique et à la température  $T$  choisie arbitrairement, généralement 298 K.

L'enthalpie standard d'un corps pur se note  $\Delta H^\circ_T$  et se trouve dans les tables thermodynamiques.

### V-3) Enthalpie de formation

Par définition on appelle « enthalpie standard de formation d'un composé », notée  $\Delta_f H^\circ$ , la variation d'enthalpie qui accompagne sa formation à partir **des corps simples dans l'état standard**.

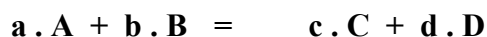
Par convention l'enthalpie standard de formation des éléments à l'état standard est nulle.

### V-4) Energie de liaison

Par définition on appelle « énergie de liaison », notée  $\Delta H_{X-Y}$ , la variation d'enthalpie qui accompagne la formation d'une liaison dans une **molécule gazeuse** à partir **des atomes dans l'état gazeux**.

### V-5) Loi de Hess : détermination indirecte des chaleurs de réaction

D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on peut écrire (loi de Hess), pour une réaction :



On a

$$\Delta H_{\text{réaction}} = (c \Delta_f H^\circ(C) + d \Delta_f H^\circ(D)) - (a \Delta_f H^\circ(A) + b \Delta_f H^\circ(B))$$

### V-6) Relation entre $Q_P$ et $Q_V$

Imaginons une réaction chimique entre gaz parfaits à température constante T. On démontre que :

$$Q_P = Q_V + \Delta n \cdot R \cdot T$$

où  $\Delta n$  représente la variation du nombre de moles gazeuses entre l'état initial et l'état final.

### V-7) Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures à pression constante

La variation d'enthalpie standard d'une réaction à la température T se déduit de la variation d'enthalpie standard à 298°K :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \left[ \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Ré actifs}) \right] \cdot dT$$

(loi de Kirchhoff)

## V-8) Conclusions

- Le premier principe de la thermodynamique indique que lorsqu'un système parcourt un cycle fermé la somme ( $W + Q$ ) est nulle.

Ex : machines

- le premier principe permet de calculer les chaleurs de réaction, il ne peut pas prévoir seul le sens d'évolution d'un système :

**-ce n'est pas parce qu'une réaction est exothermique qu'elle se produit à coup sûr.**

**-une réaction endothermique peut avoir lieu spontanément.**

Ex : dissolution sel-calcaire

C'est le **deuxième principe de la thermodynamique** qui permet de prévoir le sens d'évolution spontanée des systèmes, mettant en évidence le caractère particulier de la grandeur extensive liée à l'énergie calorifique et qui s'appelle **l'entropie**.

## CHAPITRE III : LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

### I/ Entropie

Toute forme d'énergie peut être mise sous la forme d'un produit de deux facteurs : un facteur intensif et un facteur extensif.

Pour le travail, la pression est le facteur intensif, et le volume est le facteur extensif.

Et on écrit, pour une transformation réversible :

$$dW_{\text{rev}} = - P \cdot dV$$

où  $dV$  représente une variation infinitésimale du facteur extensif  $V$ , le volume, fonction d'état;

Pour l'énergie calorifique, le facteur intensif est la température puisque c'est la différence de température qui impose le sens des échanges de chaleur. Mais, quel est la nature du facteur extensif de cette forme d'énergie, liée à la quantité de matière ?

Par analogie avec l'énergie mécanique, on écrit :

$$dQ_{\text{rev}} = T \cdot dS$$

où  $dS$ , par analogie, est la variation infinitésimale du facteur extensif  $S$ , fonction d'état, que l'on appelle **entropie**, lors d'une transformation **réversible** du système.

La variation d'entropie ne dépend que de l'état initial et de l'état final, l'entropie est donc une fonction d'état.

Remarque : la variation d'entropie doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de manière réversible,  $\Delta S$  ne dépendant pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final. Cependant il faut encore préciser que :

$$\Delta S = \int dQ / T \quad \textbf{n'est valable que pour une transformation réversible.}$$

### II/ Enoncé du deuxième principe

**L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter**; elle augmente jusqu'à une valeur maximum qui correspond à un état d'équilibre stable du système (état dans lequel le système n'est plus susceptible d'évoluer sans l'intervention du milieu extérieur ).

Le deuxième principe de la thermodynamique peut s'exprimer mathématiquement par :

$$\Delta S_i \geq 0$$

$\Delta S_i = 0$  pour un processus réversible;

$\Delta S_i > 0$  pour un processus irréversible.

(i pour système isolé)

### III) Entropie et désordre moléculaire

Supposons que l'on jette un cristal de chlorure de sodium dans de l'eau pure : on observe sa dissolution.

On passe donc spontanément d'un système où la matière est très ordonnée à un système où elle est très désordonnée.

Lors de la dissolution d'un cristal parfait de chlorure de sodium dans de l'eau pure, **processus naturel, spontané et irréversible** au sens thermodynamique, l'entropie du système augmente en même temps que le désordre moléculaire : **l'entropie est donc une mesure du désordre moléculaire.**

Au **zéro absolu (0°K)** il n'existe qu'une seule façon de décrire un cristal parfait, car non seulement les ions occupent des positions fixes parfaitement définies dans l'espace, mais de plus ils ne vibrent plus; dans ces conditions, **l'entropie est nulle.**

C'est l'expression du **troisième principe** de la thermodynamique qui fonde l'échelle des températures thermodynamiques ou **échelle Kelvin** et qui définit des **entropies absolues.**

Cette dernière conséquence est importante : l'entropie peut se définir de manière absolue, contrairement aux autres fonctions d'état telles que l'énergie interne ou l'enthalpie dont on ne peut connaître que les variations.

### IV) Calculs d'entropie

#### IV-1) Entropie des corps purs

Si le corps pur est un liquide dans les conditions standard, le calcul de son entropie fait intervenir : l'entropie du solide depuis 0°K jusqu'à la température de fusion  $T_f$  avec éventuellement une transformation allotropique, l'entropie de fusion à la température  $T_f$ , la variation d'entropie du liquide depuis  $T_f$  jusqu'à 298°K :

$$S^\circ_{298} = \int_0^{T_f} C_p \cdot \frac{dT}{T} + \frac{H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} C'_p \cdot \frac{dT}{T}$$

#### IV-2) Entropies des réactions chimiques

Comme pour la fonction enthalpie, on utilise le fait que l'entropie est une fonction d'état, ce qui permet d'écrire :

Pour une réaction quelconque :



On a:

$$\Delta S^{\circ}_T \text{ réaction} = (c S^{\circ}_T (C) + d S^{\circ}_T (D)) - (a S^{\circ}_T (A) + b S^{\circ}_T (B))$$

## V) Enthalpie libre

Le deuxième principe de la thermodynamique permet de *prévoir le sens* de l'évolution des systèmes isolés.

Mais les systèmes chimiques sont rarement isolés, ils sont le plus souvent *fermés* : ils échangent de l'énergie avec l'extérieur, en général à température et pression constantes.

Quels vont être leur sens d'évolution et leur condition d'équilibre ?

### V-1) Enthalpie libre G

A température et pression constantes, deux forces motrices gouvernent l'évolution du système fermé: d'une part une force tendant vers l'enthalpie minimale, d'autre part une force tendant vers l'entropie maximale. La fonction enthalpie libre représente simultanément ces deux tendances :

$$dG = dH - T.dS$$

Avec **dG** variation infinitésimale d'une fonction d'état G

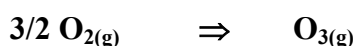
Et :  $\int dG = \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  à T et P constantes

Le critère d'évolution lié à cette fonction d'état G pour une transformation effectuée à température et pression constantes devient :

- pour une transformation **réversible** :  $\Delta G = 0$  : aucune modification des variables du système n'a lieu, le système est en **état d'équilibre thermodynamique**;
- pour une transformation **irréversible spontanée**,  $\Delta G < 0$ , le système peut évoluer **spontanément**;
- pour le cas où  $\Delta G > 0$ , le système ne peut plus évoluer spontanément dans le sens considéré pour la transformation sans apport d'énergie de l'extérieur.

Exemples :

1) l'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère terrestre à partir de l'oxygène sous l'action du rayonnement ultra violet :



à pression atmosphérique et 298°K, c'est à dire dans les conditions standard, on trouve :  $\Delta G^\circ_{298} = + 164 \text{ kJ/mol}$

Cela signifie que la réaction de formation de l'ozone n'est pas spontanée et qu'elle nécessite de l'énergie venant de l'extérieur : le rayonnement ultra violet.

2) l'eau se forme à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux selon :



Dans les conditions standard on trouve :  $\Delta G^\circ_{298} = - 229 \text{ kJ/mol}$ , ce qui signifie que cette réaction peut se produire spontanément sans apport d'énergie de l'extérieur et en fournissant une importante quantité d'énergie; en réalité sa *vitesse* est *infinitement lente* dans les conditions standard et apparemment rien ne se passe : il s'agit d'un faux équilibre.

3) A la pression atmosphérique l'eau s'évapore : la *chaleur latente* d'évaporation (ou d'ébullition) vaut :

$$\Delta H = + 40 \text{ kJ/mol}$$

Comme la transformation s'accompagne d'une augmentation du désordre moléculaire, la variation d'entropie correspondante est positive et dans ce cas,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont de même signe aux températures voisines du point d'ébullition sous la pression atmosphérique.

En utilisant  $\Delta G$ , on peut retrouver la température d'ébullition de l'eau sachant que la variation d'entropie qui accompagne l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique vaut 107 J/mol.

$$\Delta G < 0; \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0; \Delta H < T \cdot \Delta S, \text{ soit : } T > \Delta H / \Delta S$$

On en déduit que *l'ébullition de l'eau est spontanée pour les températures supérieures à 373°K sous la pression atmosphérique.*

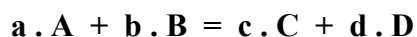
Remarque : Pour une température inférieure à 373°K, l'eau liquide peut être en équilibre avec sa vapeur, mais pour une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Cette pression d'équilibre est appelée *pression de vapeur saturante* à la température considérée.

## V-2) Enthalpie libre de formation

La fonction G étant une fonction d'état, on peut lui appliquer les mêmes règles qu'aux autres fonctions d'état telles que l'enthalpie ou l'entropie.

Pour une réaction quelconque :



On a

$$\Delta G_{\text{T réaction}} = (c \Delta_f G_{\text{T}} (C) + d \Delta_f G_{\text{T}} (D)) - (a \Delta_f G_{\text{T}} (A) + b \Delta_f G_{\text{T}} (B))$$