



TUTORAT UE 1 2014 - 2015  
RESUME DE COURS DE THERMODYNAMIQUE

1. Définitions (pages 1 à 3)
2. Échanges d'énergie sous forme de chaleur (page 4)
3. Premier principe de la thermo (page 4)
4. Méthodes théoriques (page 5)
5. Deuxième principe de la thermo (page 6)
6. Troisième principe de la thermo (page 6)
7. Unités (page 7)
8. Moyens mnémotechniques (page 7)

## 1 - Définitions

### Système thermodynamique

Ensemble de constituants pouvant évoluer au cours de transformations

- **Homogène** : une seule phase
- **Hétérogène** : plusieurs phases
  
- **Isolé** : aucun échange avec le milieu extérieur
- **Ouvert** : échange de matière et d'énergie
- **Fermé** : échange d'énergie
- **Adiabatique** : pas d'échange de chaleur
  
- **État thermodynamique** : est décrit par l'ensemble des caractéristiques du système
  1. Nature des constituants
  2. État physique de chaque constituant (si  $P = 1 \text{ atm}$ )
    - A  $T^\circ < 100^\circ\text{C}$  :  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liquide})}$  mais à  $T^\circ > 100^\circ\text{C}$  :  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})}$
  3. Composition : qté de chaque constituant
  4. Paramètres d'état :  $P, V, T^\circ$

### Transformation

Modification d'au moins une des caractéristiques du système

- **Physique** : nature des constituants conservée
- **Chimique** : nature des constituants modifiée
  
- **Isochore** :  $V \text{ cte}$
- **Isobare** :  $P \text{ cte}$
- **Isotherme** :  $T \text{ cte}$
- **Adiabatique** :  $Q = 0$ , pas d'échange de chaleur
  
- **Réversible** : succession d'états d'équilibre infiniment proches permettant un éventuel retour à l'état antérieur
  - Le système est à chaque instant en équilibre avec l'environnement
- **Irréversible** : pas de succession d'états d'équilibre
  - Retour en arrière impossible (rapide en général)
- **Inversible** : peut se produire dans les deux sens

## État d'équilibre

T° et la P sont les mêmes en chacun des points et la composition chimique ne varie pas

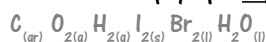
## État standard

P = 1 atm (considérée cte si non précisée)

Gaz considérés parfaits

T° = 298K (si non précisée)

Corps purs dans leur état physique le plus stable



Rq : le carbone existe aussi sous une autre forme allotropique : C<sub>(diamant)</sub>

## Milieu extérieur

Tout de qui n'appartient pas au système

- **Entourage** : tout ce qui peut être à même d'échanger Q ou W avec le système réactionnel

## Corps simple

Corps constitué d'un seul type d'élément (inverse d'un corps composé)

$$\Delta_f H^\circ \text{ corps simple} = 0 \text{ et } \Delta_f G^\circ \text{ corps simples} = 0$$

Rq : pour le carbone la forme « corps simple » est C<sub>gr</sub>

## Corps pur

Chaque corps est seul dans sa phase

$$S_{molaire}^\circ \text{ corps pur à l'état standard} \neq 0$$

Un corps pur peut être simple ou composé !

- O<sub>2</sub> est un corps simple pouvant être pur
- CO<sub>2</sub> est un corps composé pouvant être pur

## Énergie

Capacité de travail que possède un système

Attention : chaleur (énergie) ≠ T°

- **W - Travail** : déplacement d'un système sous l'effet d'une force
- **Q - Chaleur** : type de transfert qui a lieu chaque fois qu'il y a une différence de T° entre le système et son entourage (attention, il existe aussi la chaleur latente pour les changements d'état !)
  - Les réactions chimiques dégagent ou absorbent de l'énergie sous forme de Q
- **Réaction endothermique** : la réaction absorbe de la chaleur ( $\Delta_f H > 0$ ) → non favorisée car il faut fournir de la chaleur
- **Réaction exothermique** : la réaction fournit de la chaleur ( $\Delta_f H < 0$ ) → favorisée

**ATTENTION** : ici la spontanéité ne prend pas en compte l'entropie, il faut analyser l'énergie libre (G) pour savoir si une réaction est réellement spontanée ou non

→ on parle de favoriser / défavoriser une réaction ←



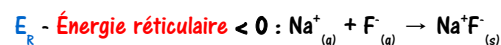
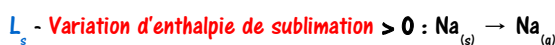
- Donner un e<sup>-</sup>
- Éléments à l'état gazeux



- Corps simples



- Prendre un e<sup>-</sup>
- Éléments à l'état gazeux



## Variables d'état

Grandeurs décrivant un système à l'état d'équilibre thermodynamique

- $T^\circ$ ,  $P$ , qté de matière,  $[ ]$ ,  $V$

- **Intensive** : indépendante de la qté de matière du système
  - $P$ ,  $T^\circ$ ,  $[ ]$ , fraction molaire, densité
- **Extensive** : proportionnelle à la qté de matière du système
  - $Q$ ,  $W$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$

## Équations d'état

Lient les variables

## Fonctions d'état

Ne dépendent que de l'état d'un système et non de comment il a été atteint

$U$ , altitude

Variations = différentielles exactes

## Fonctions de transfert d'énergie

Leurs valeurs dépendent de la manière selon laquelle le processus est effectué

$W$ ,  $Q$

Les variations ne sont pas des différentielles exactes

## Calorimètre

Récipient ouvert :  $P$  cte

Permet de mesurer  $\Delta Q$  au cours d'une réaction

- **Réaction exothermique** : absorption de la chaleur libérée = élévation de la  $T^\circ$  du calorimètre

$m_e$  - Masse en eau / équivalent en eau

- Masse d'eau qui absorbe la même qté de  $Q$  que tous les accessoires (étalonnage)

## Bombe calorimétrique

Récipient fermé :  $V$  cte

Énergie mise en jeu au cours de la réaction =  $\Delta U$

## 2 - Échanges d'énergie sous forme de chaleur

$C_p$  - Capacité calorifique molaire ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

- Qté de chaleur nécessaire pour élever de  $1^\circ K$  la  $T^\circ$  d'une mole de matière à une  $T^\circ$  donnée

$c$  - Chaleur spécifique / capacité calorifique massique ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ )

- Qté de chaleur nécessaire pour élever de  $1^\circ K$  la  $T^\circ$  de  $1g$  de matière
- $c_{eau} = 4,18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1} = 1 cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

$n \times C$  - Capacité calorifique totale ( $J \cdot K^{-1}$ )

$$Q = m c (T_f - T_i) \\ = n C (T_f - T_i)$$

Attention aux unités demandées / données

$L$  - Chaleur latente ( $J \cdot mol^{-1}$ )

- Qté de chaleur nécessaire pour changer l'état physique d'une mole d'un composé ( $T^\circ$  reste cte)

## 3 - Premier principe de la thermodynamique

L'énergie totale se conserve

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$U$  - Énergie interne

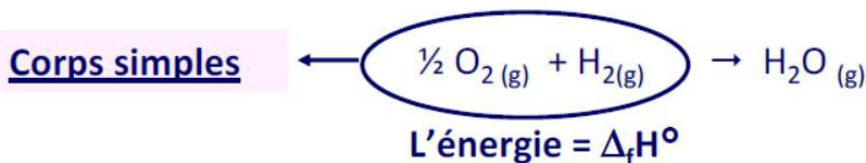
- Énergie possédée par un système (= « réserve »)
- $\Sigma$  de toutes les formes d'énergie (on en mesure que les variations)
  - $Q_v = \Delta U$  : chaleur dégagée ou absorbée à  $V$  cte (bombe calorimétrique)
  - $Q_p = \Delta H$  : chaleur dégagée ou absorbée à  $P$  cte (calorimètre)

$\Delta H$  - Enthalpie de réaction

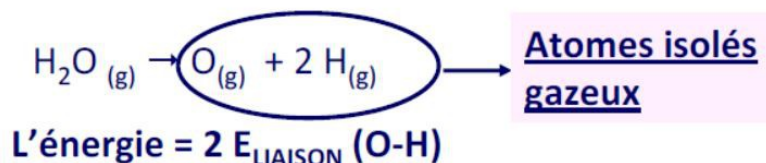
- Part énergétique obtenue sous forme d'énergie calorifique
  - $\Delta H^\circ$  - Variation d'enthalpie standard : cf. état standard
  - $\Delta_r H$  - Variation d'enthalpie de la réaction
    - si  $> 0$  défavorise la réaction (et inversement)
  - $\Delta_c H$  - Enthalpie de combustion
    - Réaction d'oxydation par l'air :  $x + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
    - La plupart du temps il y a formation d' $H_2O$  mais pas toujours
  - $\Delta_f H^\circ$  - Enthalpie standard de formation d'un composé
    - Réaction de formation (à  $P$  cte) d'une mole d'un composé à partir des **corps simples** (état standard)
  - $\Delta_l H$  ou  $E_l$  : Enthalpie (ou énergie) de liaison ( $> 0$ )
    - Réaction de la **séparation** de deux atomes liés
    - Apport d'énergie calorifique requis pour rompre une mole de liaison A-B (gaz)

$$\Delta_r H = \Delta H_{produits} - \Delta H_{réactifs}$$

Ne pas confondre (schéma très important)



Avec :



## 4 - Méthodes théoriques

### Énergie réticulaire / enthalpie de cristallisation :

- Énergie libérée lorsque deux ions de signe opposé infiniment éloignés se rapprochent pour former un sel à l'état cristallin
- Négative car on récupère de l'énergie (on forme un édifice plus stable)
- On la détermine avec la **loi de Hess**, le cycle est appelé « cycle de Born Haber »

### LOI DE HESS

- L'enthalpie d'une réaction est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires : on se fiche du chemin parcouru

$$\Delta_r H^\circ = \sum_f H^\circ_{(produits)} - \sum_f H^\circ_{(réactifs)}$$

Rappel :  $\Delta_f H^\circ_{(corps\ simples)} = 0$

Avec les énergies de liaison :

$$\Delta_r H^\circ = \sum E_{L (réactifs)} - \sum E_{L (produits)}$$

→ **ATTENTION** c'est la seule formule où il faut faire « réactifs - produits » ←

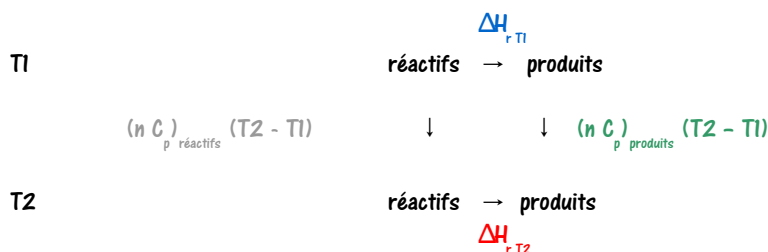
### LOI DE KIRCHOFF

- Permet de calculer des enthalpies de réaction à une T° différente de 298K
- Réactifs et produits doivent être dans le même état physique entre T<sub>finale</sub> et 298K
- **C** - Capacité calorifique molaire : supposée cte dans l'intervalle de T° considéré

$$\Delta H^\circ_{T2} = \Delta H^\circ_{T1} + [n C_{p (produit)} - n C_{p (réactifs)}] \Delta T$$

C'est uniquement l'écriture simplifiée d'un cycle thermodynamique en 3 étapes (donc on oublie le toutparcoeur)

- Changement de T° des réactifs
- Changement de T° des produits
- Enthalpie de la réaction à T1



$$\Delta H_{r T2} = (n C)_{p \text{ produits}} (T2 - T1) + \Delta H_{r T1} - (n C)_{p \text{ réactifs}} (T2 - T1)$$

On oublie pas le - car on veut les réactifs dans l'autre sens

$$\Delta H_{r T2} = \Delta H_{r T1} + [(n C)_{p \text{ produits}} - (n C)_{p \text{ réactifs}}] (T2 - T1)$$

Factorisation !

## 5 - Deuxième principe de la thermodynamique

Tout système qui évolue spontanément voit son entropie augmenter (principe d'évolution)  
→ décrit la spontanéité d'une réaction ←

Vrai... dans les systèmes isolés !  
Ça permet d'éviter les cas où, par un apport d'énergie, l'entropie du système peut diminuer  
ex. eau liquide qui redevient glace

Les réactions spontanées

- Ne sont pas toutes des réactions exothermiques
- Sont irréversibles (sauf dans certains cas si apport d'énergie, ex : glace qui fond)
- L'énergie est conservée mais non utilisables à 100% : elle est dégradée
  - L'ampleur de la dégradation se mesure par l'augmentation de l'entropie totale (système + milieu extérieur)

**S** - Entropie : Mesure quantitative du désordre qui caractérise une substance

- Plus elle est élevée, moins la substance peut fournir de W
  - ex : un PACES qui fait du désordre en amphitheâtre peut moins fournir de travail (sélection !)
- Elle augmente avec la T° et le nombre d'atomes dans une molécule
- Ne peut pas être négative mais  $\Delta S$  oui (réaction défavorisée)

L'entropie augmente régulièrement dans une phase  
Elle change brusquement lors d'un changement de phase

**S°** - Entropie standard d'un composé

- $S^{\circ}_{\text{solide}} < S^{\circ}_{\text{liquide}} < S^{\circ}_{\text{gaz}}$  → logique car augmente avec la chaleur
- $S^{\circ}_{\text{molaire corps pur à l'état standard}} \neq 0$

## 6 - Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie molaire standard d'un corps pur parfaitement cristallisé à 0K = 0

**G** - Enthalpie libre / énergie libre de Gibbs / fonction de Gibbs

- Réserve de travail utile d'un système
- Permet de connaître l'évolution d'une réaction si  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  s'opposent
  - $\Delta_r H > 0$  (défavorisée) et  $\Delta_r S > 0$  (favorisée) ou inversement
- $\Delta G > 0$  : transformation endergonique
- $\Delta G < 0$  : transformation exergonique

La formule  $G = H - TS$  fait comprendre les rapports entre l'enthalpie et l'entropie pour déterminer la spontanéité d'une réaction : selon le signe et la valeur l'une « l'emportera » sur l'autre, ce bilan est représenté par l'enthalpie libre

- ex. si elle est négative (= réaction spontanée = exergonique) c'est que :
  1. SOIT l'enthalpie est elle-même négative (réaction exothermique donc favorisée) : l'entropie ne fait que conforter la spontanéité établie par l'enthalpie
  2. SOIT l'entropie était suffisamment forte pour « contrer » une enthalpie positive (réaction endothermique donc défavorisée)

Rq : cette formule nous rappelle aussi que la T° « aide » l'entropie

$\Delta_f G^{\circ}$  - Variation d'enthalpie libre standard

$\Delta_f G^{\circ}$  - Variation d'enthalpie libre standard de formation d'un composé

- Corps simples dans leur état standard

$$\Delta_f G^{\circ}_{\text{corps simples}} = 0$$

$$\Delta_r G = \left[ \sum n_{\text{(produits)}} \Delta_f G_{\text{(produits)}} \right] - \left[ \sum n_{\text{(réactifs)}} \Delta_f G_{\text{(réactifs)}} \right]$$

$$\Delta_r S^{\circ} = \sum n_{\text{(produits)}} S^{\circ}_{\text{(produits)}} - \sum n_{\text{(réactifs)}} S^{\circ}_{\text{(réactifs)}}$$

$\Delta A$  - Énergie libre / fonction de Helmholtz

**g** - Enthalpie libre molaire

## 7 - Unités

Joule (J ou Pa.m<sup>3</sup>)

Électron-volt (eV)

- 1 eV = 1,6.10<sup>-19</sup> J

Calorie (cal) : qté de chaleur nécessaire pour élever la T° de 1g de matière de 15 à 16°C (cte entre 0 et 100°C)

- H<sub>2</sub>O = 1 cal = 4,18 J

## 8 - Moyens mnémotechniques

	< 0	= 0	> 0
	A <sub>E</sub>		E <sub>i</sub>
	(E <sub>D</sub> )		E <sub>L</sub> ou Δ <sub>L</sub> H
	E <sub>R</sub>		
			S
W	Dilatation		Compression
Δ <sub>r</sub> H	Exothermique (favorisée)		Endothermique (défavorisée)
ΔG	Exergonique Spontanée	En équilibre	Endergonique Non spontanée
ΔS	Impossible (défavorisée)	Réversible	Irréversible (favorisée)

Principales variables d'état

- PV = nRT en enlevant R qui est une constante et en rajoutant la []

Variables d'état intensives

- « Mu danse. Elle est très concentrée malgré une température et une pression intenses
  - μ d [ ] T° P → intensives

État physique standard des corps purs

- « Les solides c'est hideux comme des métaux »
  - Solides : I<sub>2</sub>, métaux
- « Ah, j'ai de l'eau. Brr c'est liquide »
  - Liquides : Hg, H<sub>2</sub>O, Br<sub>2</sub>
- « "Oh ! Deux H<sub>2</sub> gazeux" dit Azote à Fluor »
  - Gazeux : O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>