

Cours n°1

I Introduction

C'est une branche de la chimie qui s'intéresse à l'énergie, en particulier l'énergie thermique, à son transfert et à sa transformation. La thermodynamique chimique s'intéresse aux systèmes chimiques, constitués de différents composés chimiques où se déroulent des réactions chimiques.

Les buts principaux de la thermodynamique chimique sont de définir les conditions d'équilibre et d'évolution d'un système chimique et d'étudier les échanges d'énergie qui accompagnent la réaction chimique.

La thermodynamique indique si une réaction est possible mais ne dit pas à quelle vitesse elle se déroulera. Ce dernier point est l'objectif de la cinétique chimique.

II Premier principe de la thermodynamique

L'énergie est la capacité à effectuer du travail ou à fournir de la chaleur. La plupart des réactions chimiques s'accompagnent d'un dégagement de chaleur ou d'une absorption de chaleur.

La réaction chimique peut produire exclusivement de la chaleur ou, dans certains cas, peut conduire à la production de travail (ex : travail électrique d'une pile).

Les molécules des réactifs constituent un réservoir d'énergie. Ils se transforment en produits qui ont moins d'énergie qu'eux. Si on veut faire la réaction inverse, il faudra apporter de l'énergie extérieure.

Ex : Le glucose
 $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + \text{énergie}$
_ Réaction inverse : la photosynthèse
 $6 CO_2 + 6 H_2O + \text{énergie} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$

L'énergie peut être stockée sous forme d'énergie cinétique associée au mouvement mais aussi sous forme d'énergie potentielle qui correspond à la manifestation de l'interaction entre particules.

- à L'énergie totale se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite.
- à L'énergie potentielle d'un gaz parfait est nulle.

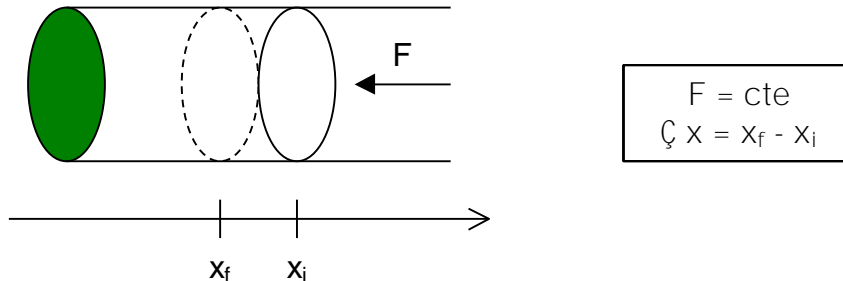
Le système est la portion d'espace déterminée par une surface réelle ou imaginaire. Tout ce qui n'est pas le système est appelé le milieu extérieur.

L'énergie du système est l'énergie interne qui constitue l'énergie cinétique et l'énergie potentielle macroscopique des particules qui composent le système.

à Si l'énergie totale du système a varié au cours d'une transformation, c'est qu'il y a eu échange de travail et/ou de chaleur avec le milieu extérieur.

La travail est l'apport d'énergie pour lequel il y a déplacement macroscopique des points d'application des forces extérieures appliquées au système (travail autre que la pesanteur).

Forme de travail particulièrement importante en thermodynamique, celui des forces de pression :



Le travail W est égal au produit de la force F par le déplacement : $W = F * \zeta x$

à En réalité, si on comprime du gaz, du travail est fourni au système et est compté positivement. Comme $\zeta x > 0$ è $W = -F * \zeta x$

Si A est la surface du piston, alors on peut écrire : $W = -F / A * A * \zeta x$

Or $P = F / A$ et $\zeta V = \zeta x * A$ (P est la pression et V le volume)

D'où $W = -P * \zeta V$

Pour un travail élémentaire, on écrira : $\hat{O}W = -P * \hat{O}V = -P * dV + \hat{O}W'$

à $\hat{O}W'$ représente les formes de travail échangées entre le système et le milieu extérieur autres que celles dues aux forces de pression.

La chaleur est une énergie apportée au système suite à un très grand nombre d'interactions au niveau microscopique.

La variation d'énergie totale E_T d'un système entre un état initial et un état final est égale au travail W et à la chaleur Q échangés avec le milieu extérieur :

$$E_{Tf} - E_{Ti} = W + Q$$

Avec $E_T = E_C + E_P + U$

E_C est l'énergie cinétique

E_P est l'énergie potentielle

E_M est l'énergie mécanique et $E_M = E_C + E_P$

U est l'énergie interne

Si le système n'a pas de mouvement macroscopique, c'est-à-dire s'il n'a pas d'énergie cinétique ($E_C = 0$) et ne se déplace pas ($E_P = 0$) dans le champ de pesanteur : $\zeta U = U_f - U_i = W + Q$

à W et Q sont positifs s'ils sont reçus par le système, et négatifs s'ils sont fournis au milieu extérieur.

$\int \zeta U$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final mais pas de la manière dont on l'a atteint

A. Premier principe de la thermodynamique :

"L'énergie d'un système isolé est constante" ó $\oint U = 0$ pour un système isolé

La variation élémentaire d'une fonction d'état est une différentielle exacte. Si celle-ci s'exprime en fonction d'autres variables d'état v_i , on écrira :

$$dF = \sum (\hat{\partial}F / \hat{\partial}v_i)_{v_i} dv_i$$

Ex : U dépend de P et T :

$$dU = (\hat{\partial}U / \hat{\partial}T)_P dT + (\hat{\partial}U / \hat{\partial}P)_T dP$$

$\oint U = W + Q$ ou pour une fonction élémentaire $\hat{\partial}U = \hat{\partial}W + \hat{\partial}Q$

$$\hat{\partial}W = -P * dV + \hat{\partial}W'$$

Relation entre la chaleur et la capacité calorifique :

$$Q = C * \oint T$$

On appelle C la capacité calorifique (en $J.K^{-1}$). On l'écrit c si c'est en $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Transformation à volume constant :

Lorsque $\hat{\partial}W' = 0$:

$$\text{Soit } \hat{\partial}W = -P * dV$$

$$\text{Or } V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \hat{\partial}W = 0$$

$$\text{D'où } dU_V = \hat{\partial}Q_V \text{ et } \oint U_V = Q_V$$

$$\text{Ainsi } \hat{\partial}Q_V = C_V dT \Rightarrow C_V = (\hat{\partial}U / \hat{\partial}T)_V$$

C_V est la capacité calorifique à volume constant ($J.K^{-1}$)

Transformation à pression constante :

Lorsque $\hat{\partial}W' = 0$:

$$dU = \hat{\partial}Q + \hat{\partial}W \text{ et } \hat{\partial}W = -P * dV + \hat{\partial}W'$$

$$\text{On a alors : } \hat{\partial}Q = dU + P * dV = d(U + PV)_P = dH_P$$

$$\text{Or } P = \text{cte} \Rightarrow dP = 0$$

$$\text{D'où } \oint H_P = Q_P$$

Rappel : H est l'enthalpie du système et $H = U + PV$

$$\text{Ainsi } \hat{\partial}Q_P = dH_P = C_P dT \Rightarrow C_P = (\hat{\partial}H / \hat{\partial}T)_P$$

C_P est la capacité calorifique à pression constante

Pour un gaz parfait, on a la relation de Meyer :

$$C_P = C_V + nR$$

B. Les aliments :

Ils servent, entre autres, à maintenir notre température corporelle constante et nous fournissent l'énergie nécessaire à nos diverses activités.

Cette énergie peut être fournie par :

_ Des sucres

Digérés, ils se transforment en glucose qui sera brûlé pour donner de l'énergie, de l'eau et du gaz carbonique.

_ Des graisses

Ils sont stockés sous forme de triglycérides (ce sont en fait des triacylglycérols).

_ Des protéines

Ceux-ci ne sont généralement pas utilisées comme combustibles, mais plutôt comme apport d'acides aminés.

Pour parler de la valeur énergétique des aliments, on parle encore en calories, même si cette unité est dépassée :

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

En nutrition, une calorie représente en fait une kilocalorie (représentée alors Cal).

C. Application du premier principe au calcul du travail et de la chaleur lors du processus de détente ou de compression des gaz parfaits :

| L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.

q Détente **isotherme** dans le vide : $T = \text{cte}$ è $\zeta T = 0$ è $\zeta U = 0$

Ainsi dans le vide : $W = 0$ è $Q = 0$

q Détente **adiabatique** dans le vide :

"adiabatique" signifie que le système est isolé thermiquement, il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur ($Q = 0$)

Ainsi, dans le vide : $W = 0$ è $\zeta U = 0$ et $\zeta T = 0$

| Détente isotherme contre une pression extérieure constante

Isotherme è $\zeta T = 0$ è $\zeta U = 0$

$$\hat{0}W = -PdV \text{ et donc } W = \int_{V_i}^{V_f} -PdV = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P(V_f - V_i)$$

D'où $Q = -W = P(V_f - V_i)$

| Détente adiabatique contre une pression extérieure constante

Adiabatique è $Q = 0$ è $W = \zeta U = -P(V_f - V_i)$

| Détente ou compression isotherme réversible

Isotherme è $\zeta T = 0$ è $\zeta U = 0$

$$\hat{0}W_{\text{rev}} = -PdV = -nRT * dV/V$$

$$\text{et donc } W_{\text{rev}} = \int_{V_i}^{V_f} -nRT * dV/V = -nRT \int_{V_i}^{V_f} dV / V = -nRT * \ln(V_f / V_i)$$

Et donc $0 = \zeta U = Q + W_{\text{rev}}$ è $Q = -W_{\text{rev}}$

| Détente ou compression adiabatique réversible

Adiabatique $\Rightarrow Q = 0 \Rightarrow \delta U = W$

$dU = \hat{O}W \Rightarrow C^*_V dT = -PdV$

En utilisant $PV = nRT$ ou $PdV + VdP = nRdT$

On a $\delta U = W = C^*_V \delta T = (P_f V_f - P_i V_i) / (C^*_P / C^*_V)$

On utilise souvent les capacités calorifiques molaire (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

$$C^*_V = C^*_V / n \text{ et } C^*_P = C^*_P / n$$

Ainsi, la relation de Meyer devient $C^*_P = C^*_V + R$

Pour des gaz parfaits monoatomiques : $C^*_P = 5/2 R$ et $C^*_V = 3/2 R$

Pour les solides métalliques, C_P vaut à peu près $3R$. C'est la loi de Dulong et Petit.

III Second principe de la thermodynamique

A. Variation d'entropie

Une transformation spontanée est une transformation qui a naturellement tendance à se faire sans besoin d'intervention extérieure.

Beaucoup de transformations spontanées telles que les réactions chimiques, s'accompagnent d'un dégagement de chaleur mais on connaît aussi des processus spontanés pour lesquels la variation d'enthalpie est nulle ou positive (mélange de gaz parfaits, dissolution de sel dans l'eau ...).

à Pour mettre en place le critère d'évolution spontanée, on fait appel à l'entropie qui a été introduite suite aux travaux de Sadi Carnot sur les moteurs thermiques et aux idées de Clausius vers 1850.

Sadi Carnot montra qu'il n'est pas possible de convertir la totalité de l'énergie thermique en énergie sous forme de travail et que le rendement des moteurs thermiques dépendait de la différence de température entre la source et l'extérieur.

Pour une transformation réversible, on pose :

$$dS = \hat{O}Q_{rev} / T$$

Et dS est la variation d'entropie du système.

Une transformation spontanée est irréversible, et pour $T = T_{ext}$:

$$dS > \hat{O}Q_{irr} / T_{ext}$$

Or, S est une fonction d'état, elle a donc la même valeur quelque soit la transformation si elle mène au même état final, on obtient : $\hat{O}Q_{rev} > \hat{O}Q_{irr}$

$\Rightarrow dS > \hat{O}Q_{irr} / T_{ext} \Rightarrow$ C'est l'inégalité de Clausius

Pour un système isolé : $\hat{O}Q = 0$

à Pour une transformation réversible : $dS = 0$

à Pour une transformation irréversible : $dS > 0$

Donc toute évolution spontanée d'un système isolé correspond à une augmentation d'entropie.

B. Deuxième principe

"Pour un système isolé, lors de toute transformation irréversible, il y a création d'entropie. Seules les transformations réversibles se font sans création d'entropie."

à Pour un système non isolé, la variation d'entropie du système peut être négative mais elle doit alors être compensée par une plus grande variation d'entropie du milieu extérieur.

La variation d'entropie de l'univers ζS_u doit être positive :

$$\zeta S_u = \zeta S_{\text{sys}} + \zeta S_{\text{ext}}$$

et $\zeta S_u > 0$ (ou $\zeta S_u = 0$ pour une transformation réversible)

Au contraire de l'énergie, l'entropie ne se conserve pas.

à Au cours d'un processus, l'énergie se conserve mais sa "qualité" se dégrade, c'est-à-dire que sa capacité à fournir du travail diminue. Cette dégradation est caractérisée par l'augmentation d'entropie.

La variation d'entropie du milieu extérieur ζS_{ext} est donnée par :

$$\zeta S_{\text{ext}} = - Q_{\text{irr}} / T_{\text{ext}}$$

où Q_{irr} est la chaleur réellement échangée entre le système et le milieu extérieur.

On calcule la variation d'entropie du système ζS_{sys} par :

$$\zeta S_{\text{sys}} = \zeta S = \int_i^f \hat{O}Q_{\text{rev}} / T$$

C. Applications des calculs d'entropie

Détente isotherme d'un gaz parfait :

Isotherme $\Rightarrow T = \text{cte} \Rightarrow \zeta U = 0$

- processus réversible :

$$Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} = 0$$

Or $\hat{O}W_{\text{rev}} = - P_{\text{ext}} * dV$ Comme le processus est réversible $P = P_{\text{ext}}$

$$\text{Et } P = nRT / V$$

Alors on a : $\hat{O}W_{\text{rev}} = - nRT * dV / V$

$$\Rightarrow W_{\text{rev}} = \int_{V_i}^{V_f} - nRT * dV / V = - nRT * \ln (V_f / V_i) = - Q_{\text{rev}}$$

Ainsi $W_{\text{rev}} < 0$ car fourni au milieu extérieur.

Or $\zeta S_{\text{sys}} = Q_{\text{rev}} / T = nR * \ln (V_f / V_i)$ et $\zeta S_{\text{ext}} = - Q / T_{\text{ext}} = - Q_{\text{rev}} / T$

$$\Rightarrow \zeta S_u = 0$$

- processus irréversible :

$$Q_{\text{irr}} + W_{\text{irr}} = 0$$

Or $\hat{O}W_{\text{irr}} = - P_{\text{ext}} * dV = - P_f * dV$

$$\Rightarrow W_{\text{irr}} = \int_{V_i}^{V_f} - P_f * dV = P_f * (V_i - V_f) = nRT (1 - V_i / V_f)$$

Or $\zeta S_{\text{sys}} = Q_{\text{rev}} / T = nR \cdot \ln (V_f / V_i)$ et $\zeta S_{\text{ext}} = - Q_{\text{irr}} / T = - nR (1 - V_i / V_f)$
 è $\zeta S_u = \zeta S_{\text{sys}} + \zeta S_{\text{ext}} = nR [\ln (V_f / V_i) - 1 + V_i / V_f]$ et donc $\zeta S_u > 0$

D. Insertion d'autres fonctions d'états

Dans toute transformation, l'énergie tend à être minimale et l'entropie maximale. D'un point de vue microscopique, l'entropie correspond au désordre moléculaire.

Pour savoir si un processus est spontané, il faut calculer la variation d'entropie de l'univers, ce qui n'est pas toujours simple parce qu'il faut calculer la variation d'entropie du système et du milieu extérieur.

Pour simplifier l'étude, on peut introduire d'autres fonctions thermodynamiques qui, par le calcul de leurs variations pour le système, donnent un critère pour savoir si la transformation est spontanée.

à Pour une transformation à T et V constants (pour $W' = 0$ soit pas de travail autre que la pression) :

$$\zeta S_{\text{sys}} + \zeta S_{\text{ext}} > 0$$

$$\zeta S_{\text{ext}} = - Q_{\text{irr}} / T_{\text{ext}} = - \zeta U / T \quad (\text{car } V = \text{cte} \text{ è } W = 0 \text{ è } Q = \zeta U)$$

$$\text{è } \zeta S_{\text{sys}} - \zeta U / T > 0 \text{ è } T \zeta S_{\text{sys}} - \zeta U > 0 \text{ ou } \zeta (U - TS)_{T,V} < 0$$

On pose **$F = U - TS$** , c'est l'énergie libre ou fonction d'Helmoltz et c'est une fonction d'état. Donc à T et V constants, $\zeta F_{T,V} < 0$ constitue un critère d'évolution.

à Pour une transformation à T et P constantes (pour $W' = 0$ soit pas de travail autre que la pression) :

$$\zeta S_{\text{ext}} = - Q_{\text{irr}} / T = - \zeta H / T \quad (Q = \zeta U - W \text{ et } W = P \cdot V \text{ (à } P = \text{cte) et } H = U + PV)$$

$$\text{è } \zeta S_{\text{sys}} - \zeta H / T > 0 \text{ è } T \zeta S_{\text{sys}} - \zeta H > 0 \text{ ou } \zeta (H - TS)_{T,P} < 0$$

On pose **$G = H - TS$** , c'est l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs et c'est une fonction d'état. Donc à T et P constantes, $\zeta G_{T,P} < 0$ constitue un critère d'évolution.

On peut montrer que dans une transformation à T et P constantes, la variation de G représente le travail maximal autre que celui des forces de pressions, que peut fournir le système au milieu extérieur. Ce travail est obtenu dans les conditions de réversibilité.

E. Nomenclature des systèmes

Système	Échange de matière	Échange d'énergie
Ouvert	oui	oui
Fermé	non	oui
Isolé	non	non