

Rappels de Thermodynamique

La thermodynamique est une science récente. Elle étudie les transferts d'énergie (notamment thermique) accompagnant des transformations.

La **thermochimie** est la thermodynamique de la chimie ; elle étudie un système chimique renfermant des composés chimiques où se déroulent des réactions chimiques. Elle essaie de définir les conditions d'équilibre et d'évolution du système, ainsi que de déterminer les échanges d'énergie qui ont lieu au cours de la réaction.

I Définitions

A. Généralités

On appelle un **système**, le contenu d'une certaine région de l'espace, délimitée par une surface réelle ou fictive. Le reste de l'espace est appelé le **milieu extérieur** (ou l'environnement).

En fonction des échanges en matière et en énergie entre le système et le milieu extérieur, le système peut être :

	Échanges d'énergie	Échanges de matière
Ouvert	Oui	Oui
Fermé	Oui	Non
Isolé	Non	Non

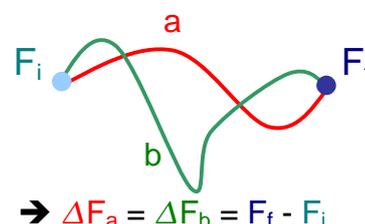
Remarque : Un système peut être isolé thermiquement, c'est-à-dire qu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu externe. On parle alors de système **adiabatique**.

B. Fonctions d'état

On caractérise l'état d'un système grâce à des **fonctions d'état** (ex : pression, température). Une **équation d'état** est une équation qui lie plusieurs fonctions d'état entre elles.

Ex : Loi des gaz parfaits → $PV = nRT$

Celles-ci ne dépendent pas de la manière dont le système a atteint cet état. On dit que la *variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi*. Ainsi lorsqu'on retrouve l'état initial (dans un cycle par exemple), la variation des fonctions d'état est nulle.



Les différentielles des fonctions d'état sont des différentielles exactes.

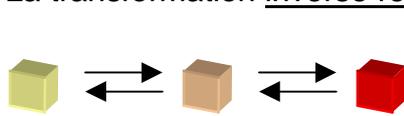
Toute variation de fonction d'état peut être décrite par un transfert avec le milieu extérieur et une **création interne**.

$$\rightarrow \Delta F = F_f - F_i = (F_f - F_i)_{\text{ext}} + (F_f - F_i)_{\text{int}} \Leftrightarrow dF = \delta F_{\text{ext}} + \delta F_{\text{int}}$$

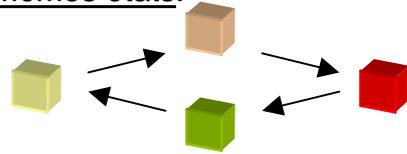
Lorsqu'il n'y a pas de création interne, la fonction d'état est dite **conservatrice**.
(ex : la masse est conservatrice)

C. Transformation réversible

Une transformation **réversible** résulte d'une suite d'états d'équilibre infiniment voisins. La transformation inverse repasse par les mêmes états.



Transformation réversible



Transformation irréversible

D. Grandeurs intensives et extensives

Une grandeur **extensive** dépend de l'étendue d'un système, contrairement à une grandeur **intensive**.

Ex :
_ grandeurs intensives : T, P
_ grandeurs extensives : m, V, E

II Principe de conservation de l'énergie

A. Variation d'énergie

L'énergie totale d'un système est partagée entre l'**énergie cinétique** E_C , l'**énergie potentielle** E_P et l'**énergie interne** U .

$$E_T = E_C + E_P + U$$

L'énergie cinétique et l'énergie potentielle forment l'énergie mécanique du système, tandis que l'énergie interne est due aux énergies cinétiques et potentielles au niveau microscopique (interactions entre particules).

La variation de l'énergie totale du système entre deux états est égale au **travail** W et la **chaleur** Q échangés avec le milieu extérieur.

$$\Delta E = W + Q$$

Le travail représente le travail de toutes les forces extérieures, sauf la pesanteur, sur le système. La chaleur est l'énergie apportée au système grâce à des interactions microscopiques.

Ainsi dans un système sans mouvement macroscopique ($E_C + E_P = 0$) :

$$E_T = U \text{ et } \Delta U = W + Q$$

Dans le cas d'une transformation infinitésimale, on écrit $dU = \delta W + \delta Q$. En effet, W et Q ne sont pas des fonctions d'état, leur différentielle est inexacte (ils dépendent de la manière dont est faite la transformation). Cependant leur somme a une différentielle exacte.

Remarque : Q et W sont positifs lorsque l'énergie est donnée au système et négatifs lorsqu'elle va dans le milieu extérieur.

B. Premier principe de thermodynamique

"L'énergie d'un système isolé est constante."

→ Pour un système isolé et sans mouvement macroscopique : $\Delta E_T = \Delta U = 0$

C. Travail

Le travail peut être séparé selon le travail effectué par la pression et ceux des autres forces W' . On a alors :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV + \delta W'$$

Dans un processus réversible, la pression du système est égale à la pression externe, on a donc :

$$\delta W = -PdV + \delta W'_{\text{rev}}$$

D. Capacité calorifique

1) Transformation isochore (V=cte)

On a : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV + \delta W'$

→ $V = \text{cte} \Leftrightarrow dV = 0$

→ S'il n'y a pas de travail autre que la pression ($\delta W'=0$)

→ $\delta W = 0$

On a alors : $dU_V = \delta Q_V$

Il existe une relation liant la chaleur apportée au système et sa température, où C_V est la **capacité calorifique** à volume constante, telle que :

$$\delta U_V = \delta Q_V = C_V dT \quad \text{on a donc} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

2) Transformation à pression constante

On a : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV + \delta W'$

→ $P = \text{cte} \Leftrightarrow P = P_{\text{ext}}$

→ S'il n'y a pas de travail autre que la pression ($\delta W'=0$)

→ $\delta W = -PdV$

On a alors : $dU_P = -PdV + \delta Q_P \Leftrightarrow dU_P + PdV = \delta Q_P \Leftrightarrow d(U + PV)_P = \delta Q_P$

On appelle **H l'enthalpie**, représentant la quantité de chaleur mise en jeu, tel que $H = U + PV$, on obtient alors $dH_P = \delta Q_P$

Il existe une relation liant la chaleur apportée au système et sa température, où C_P est la **capacité calorifique** à pression constante, telle que :

$$\delta H_P = \delta Q_P = C_P dT \quad \text{on a donc} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

3) Relation entre capacités calorifiques

$$\left. \begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \right\}$$

En croisant cette relation avec la loi des gaz parfaits



Relation de Mayer :
 $C_P = C_V + nR$

III Principe de création d'entropie

A. Entropie

On appelle **S** l'**entropie**, une fonction d'état qui mesure le nombre de manières dont le système peut s'arranger. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques, et plus grande est la part de l'énergie inutilisée ou utilisée de façon incohérente.

Cette grandeur est extensive et non conservatrice. La variation d'entropie générale correspond à la création interne d'entropie du système et à l'échange d'entropie avec le milieu extérieur :

$$dS = \delta S_{\text{création}} + \delta S_{\text{échange}}$$

L'entropie échangée avec le milieu extérieur est transmise sous forme de chaleur. Plus la température est basse, plus l'échange de chaleur aura un impact important, donc plus l'entropie transmise sera importante. On a donc :

$$\delta S_{\text{échange}} = \delta Q / T_{\text{extérieure}}$$

La variation d'entropie globale de la réaction ne peut être calculée que grâce à la chaleur théoriquement échangée dans le cas d'une transformation réversible.

$$\Delta S_{\text{échange}} = \int_i^f \delta Q_{\text{réversible}} / T$$

B. Deuxième principe de thermodynamique

"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."

Toute transformation spontanée est **irréversible**, et elle s'accompagne d'une augmentation de l'entropie de l'univers. Une transformation **réversible** s'effectue sans perte d'énergie et donc sans création d'entropie ; c'est une transformation idéale, théorique (les gaz parfaits en sont un exemple).

Si on considère que l'univers est un système, on peut écrire :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S + \Delta S_{\text{extérieur}}$$

Où $\Delta S_{\text{extérieur}} = -\Delta S_{\text{échange}}$

C. Énergie libre et enthalpie libre

1) Énergie libre

L'**énergie libre F** est une fonction d'état qui indique si une réaction effectuée à température et à volume constants s'effectue spontanément. Elle est négative dans ce cas, voire nulle pour une réaction idéale.

On l'obtient par : $F = U - TS$

Démonstration :

$$\delta S_{\text{échange}} = \delta Q / T_{\text{extérieure}}$$

Cependant on est à température constante et volume constant :

$$\rightarrow \delta S_{\text{échange}} = \delta Q_V / T = dU_V / T$$

On obtient alors dans $dS_{\text{univers}} = dS + dS_{\text{extérieur}} \geq 0$:

$$dS - \delta S_{\text{échange}} \geq 0 \Leftrightarrow dS - dU_V / T \geq 0 \Leftrightarrow dU_V - TdS \geq 0 \Leftrightarrow d(U - TS)_{V,T} \geq 0$$

Et donc $dF_{V,T} \leq 0$

2) Enthalpie libre

L'**enthalpie libre G** est similaire à l'énergie libre. C'est une fonction d'état qui indique si une réaction effectuée à température et à pression constantes s'effectue spontanément. Elle est négative dans ce cas, voire nulle pour une réaction idéale.

On l'obtient par : **$G = H - TS$**

Démonstration :

$$\delta S_{\text{échange}} = \delta Q / T_{\text{extérieure}}$$

Cependant on est à température constante et pression constante :

$$\rightarrow \delta S_{\text{échange}} = \delta Q_P / T = dH_P / T$$

On obtient alors dans $dS_{\text{univers}} = dS + dS_{\text{extérieur}} \geq 0$:

$$dS - \delta S_{\text{échange}} \geq 0 \Leftrightarrow dS - dH_P / T \geq 0 \Leftrightarrow dH_P - TdS \geq 0 \Leftrightarrow d(H - TS)_{P,T} \geq 0$$

Et donc $dG_{P,T} \leq 0$

L'enthalpie libre donne aussi le travail maximal que peut fournir la réaction. On obtient théoriquement un tel travail lorsque la réaction est réversible.

Démonstration :

$$dU_P = \delta W_P + \delta Q_P \Leftrightarrow dU_P = -PdV + \delta W' + \delta Q_P \Leftrightarrow \delta Q_P = dU_P + PdV - \delta W'$$

On obtient alors dans $dS_{\text{univers}} = dS + dS_{\text{extérieur}} \geq 0$:

$$dS - \delta S_{\text{échange}} \geq 0 \Leftrightarrow dS - \delta Q_P / T \geq 0 \Leftrightarrow TdS - (dU_P + PdV - \delta W') \geq 0 \Leftrightarrow -TdS + dU_P + PdV \leq \delta W' \\ \Leftrightarrow d(U + PV - TS)_{P,T} \leq \delta W'$$

Et donc $dG_{P,T} \leq \delta W'$

IV Application des deux premiers principes

A. Équations d'état dérivées

Pour tout système fermé sans changement de composition, en considérant une transformation réversible, on a :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} = \delta Q_{\text{réversible}} / T \Leftrightarrow \delta Q_{\text{réversible}} = TdS$$

$$\delta W_{\text{rév}} = -PdV$$

Ainsi on remplace $dU_{\text{rév}} = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} = TdS - PdV$. Or U est une fonction d'état, alors du moment que l'on a la même transformation :

$$**dU = TdS - PdV**$$

Et on peut écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

De la même manière :

$$H = U + PV \rightarrow dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$
$$dH = TdS + VdP$$

Ou encore :

$$G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT$$
$$dG = VdP - SdT$$

B. Relation de Gibbs-Helmoltz

La relation de Gibbs-Helmoltz nous dit que :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

Démonstration :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \frac{1}{T} - \frac{G}{T^2} = \frac{-S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{G+TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$