

Notions préliminaires de la thermodynamique

La thermodynamique permet l'étude de la matière à partir des propriétés qui sont observables par l'homme, tels que: température, volume, pression et composition d'un mélange.

a - Système: C'est une partie de l'univers sur laquelle on veut réaliser une étude, tout le reste s'appelle : milieu extérieur.

Système + milieu extérieur = l'univers

Un système est dit :

Ouvert : il échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Fermé : il échange de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

Isolé : il n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.

Homogène : il est constitué d'une seule phase.

Hétérogène : il est constitué de plusieurs phases.

b - Etat d'un système: un système est caractérisé par son **état**. L'état est décrit par les valeurs que prennent un ensemble de variables: **fonctions d'état**. Il y'a deux types de variables d'états :

Variables extensives : la variable est proportionnelle à la quantité de matière du système (volume, masse, nombre total de particules, charges électriques).

Variables intensives : la variable ne dépend pas de la quantité de matière du système; elle caractérise les substances présentes (température, masse volumique).

Nous voyons que toutes les variables d'état ne sont pas indépendantes. En effet, les variables d'état sont reliées par des relations appelées : **équation d'état**.

Exemple: En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits **PV = nRT***, la valeur du volume du gaz (variable d'état) sera déduite des valeurs de pression et de la température.

N. B : * **PV = nRT** ← **équation des gaz parfaits**

où : P = pression, V = volume, T = température,

R = constante des gaz parfaits et n = nombre de mole.

Remarque importante : La valeur de la constante R dépend du système d'unités utilisé pour exprimer la pression et le volume.

- Dans le système SI, les volumes sont exprimés en m³ et les pressions en Newton/m² (N m⁻²) ou Pascal (Pa) alors **R = 8,31 J K⁻¹ mol⁻¹**.

- Les chimistes expriment très souvent les pressions en atmosphères (atm) et les volumes en litres (L) ; dans ce système d'unités pratiques, **R = 0,082 L atm K⁻¹ mol⁻¹**.

- La constante R interviendra aussi en relation avec des termes d'énergie (électrique ou thermique), de sorte que l'on utilisera aussi la valeur de R = 8,31 J K⁻¹ mol⁻¹ (= **1,987 cal K⁻¹ mol⁻¹**).

c – Composition dans le cas des mélanges:

1-Mélanges solides :

- Fraction massique $x_i = m_i / m_{tot} = m_i / \sum m_i$.
 - Fraction molaire $x_i = n_i / n_{tot} = n_i / \sum n_i$.
- $x_i = n_i / n_{tot} < 1; \sum x_i = 1$.

2- Mélanges liquides :

- Concentration massique : $C = m \text{ (g) soluté} / V \text{ (L) solution}$
Solution = soluté + solvant $V_{\text{solvant}} \gg V_{\text{soluté}}$
- Concentration Molale (molalité) M: nombre de moles de soluté / 1 Kg de solvant.

3- Mélanges gazeux : L'état d'un gaz peut être défini soit par la fraction molaire soit par la pression partielle qu'aurait ce gaz s'il occupait seul à la même température, le volume occupé par le mélange.

d - Transformations: la modification d'une ou de plusieurs variables d'état s'appelle: **transformation.**

Ex : Etat I : $P = 2\text{atm}$; Etat II : $P = 9\text{atm}$ \Rightarrow transformation

* Transformations à paramètres constants:

- Transformation à volume constant : **transformation isochore,**
- Transformation à pression constante: **transformation isobare,**
- Transformation à température constante: **transformation isotherme.**
- Une transformation est dite **adiabatique**, si le système qui la subit n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

Une transformation peut-être :

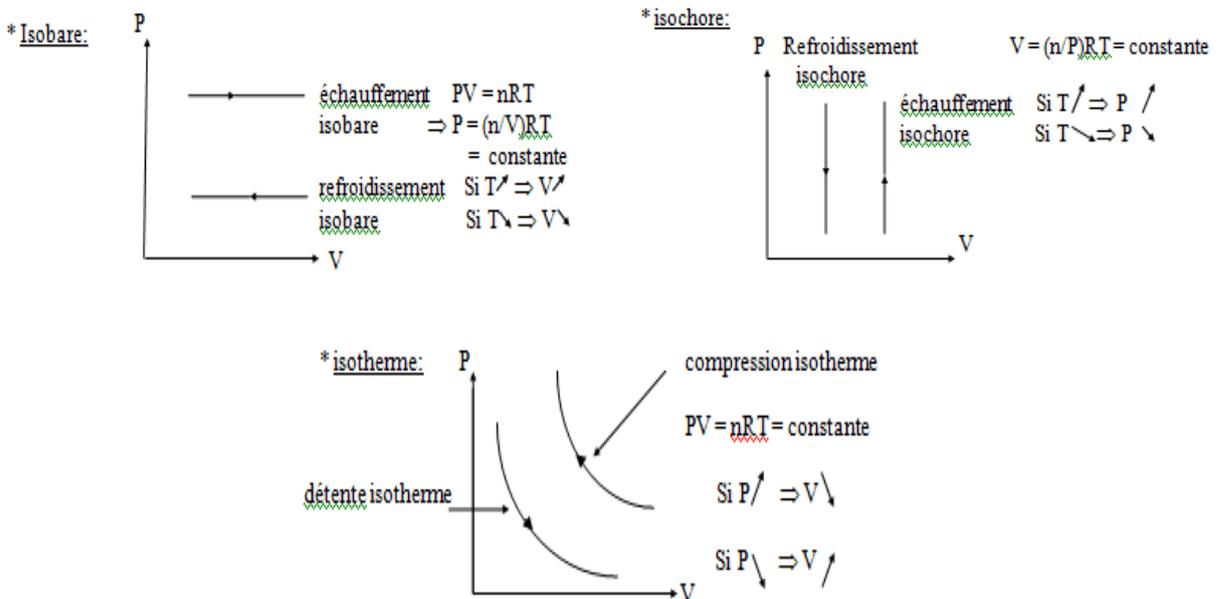
- **Réversible** si elle est lente et une modification infiniment petite d'une variable peut inverser le sens de la transformation

- **Irréversible:** si elle est brutale et rapide. Il n'existe aucune possibilité d'inverser la transformation.

- Transformation **cyclique (fermée):** lors de cette transformation, l'état initial et l'état final présentent les mêmes valeurs des variables d'état (le système dans son état final est identique au système dans son état initial). Etat (I) = Etat (II).

- Transformations **ouverte:** lors de cette transformation, au moins une des variables d'état à une valeur différente dans l'état initial et dans l'état final. Etat(I) \neq Etat(II)

e - Diagramme de Clapeyron: $p = f(v)$



f - Equilibre: Un système est en état d'**équilibre chimique** si dans des conditions expérimentales identiques on peut aboutir à cet état par deux réactions réversibles, c'est à dire inverses l'une de l'autre et limitées.

* un système est en équilibre si au moins un de ses paramètres n'évolue pas.

Equilibre **thermique** → température ne varie pas

Equilibre **mécanique** → pression n'évolue pas

Equilibre **chimique** → composition ne varie pas.

I - Premier principe de la thermodynamique: (principe de la conservation d'énergie)

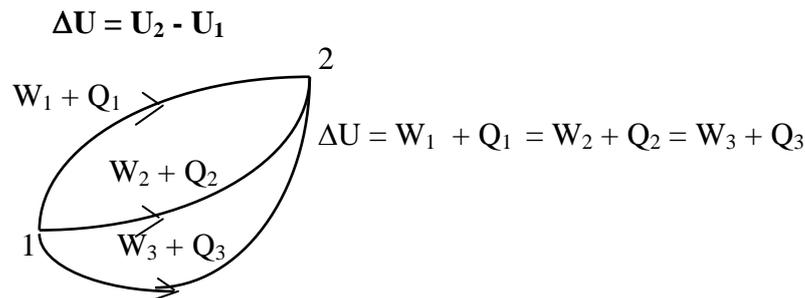
A) **Enoncé:** Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état, grandeur conservatrice, appelée énergie interne (représentée par le symbole U) dont les variations sont égales à la somme du travail et de la chaleur reçu du milieu extérieur:

$$\Delta U = Q + W$$

Q et W sont les valeurs algébriques de la chaleur et du travail. Ces deux manifestations de l'énergie doivent être évaluées avec la même unité. Légalement, il s'agit du Joule.

Remarques:

1) La variation de (ΔU) du système lorsqu'il passe d'un état (I) à un état (II) est toujours la même quelque soit la transformation utilisée.



2) Si $\Delta U > 0$: énergie gagnée par le système

Si $\Delta U < 0$: énergie cédée par le système.

(cette convention s'applique aussi pour le travail et la chaleur).

3) Tout échange de travail avec le milieu extérieur se fait par :

$$dW = - P_{\text{ext}} dV \quad \text{où } dV = \text{variation du volume.}$$

4) La chaleur échangée est donnée par:

$$Q = nC\Delta T = mC'\Delta T$$

où : n = nombre de mole; ΔT = variation de la température; m = masse en g
 C = capacité calorifique molaire (calorie mole⁻¹ K⁻¹)
 C' = capacité calorifique massique (calorie g⁻¹ K⁻¹) } seront définies ultérieurement

B - Application du premier principe:

1 - **Transformation à volume constant:** (chaleur de réaction à volume constant Q_v).

$$\Delta U = W + Q_v$$

$$W = - P\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_v$$

* La variation de réaction à volume constant Q_v est égale à la variation de l'énergie interne.

$$\Delta U = Q_v$$

2 - Transformation à pression constante: (chaleur de réaction à pression constante Q_p).

$$\begin{aligned} \Delta U = W + Q_p = -P\Delta V + Q_p &\Rightarrow Q_p = \Delta U + P\Delta V \\ &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= \Delta(U + PV) (*) \end{aligned}$$

En combinant les variables d'état, on peut envisager d'autres fonctions d'état, en particulier la fonction **enthalpie H** :

$$H = U + PV$$

Son utilisation est très pratique, en particulier en chimie, pour les réactions à pression constante.

En fonction de la relation (*), on peut écrire:

$$Q_p = \Delta H.$$

* La chaleur de réaction à pression constante est égale à la variation d'enthalpie.

Remarques:

- Aux réactions chimiques exothermiques correspondent des variations d'enthalpie négatives.
- Aux réactions chimiques endothermiques correspondent des variations d'enthalpie positives.

& Relation entre Q_v et Q_p :

Soit une transformation chimique d'état initial A et d'état final B ($A \rightarrow B$).

$$Q_v = U_B - U_A = \Delta U \dots\dots\dots(1)$$

et

$$Q_p = H_B - H_A = \Delta H = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) \dots\dots\dots(2)$$

De (1) et (2), on a :

$$Q_p = (U_B - U_A) + P(V_B - V_A)$$

$$\Rightarrow Q_p - Q_v = P(V_B - V_A)$$

Les espèces chimiques à l'état solide et à l'état liquide sont pratiquement incompressibles et on peut négliger leur volume par rapport à des espèces à l'état gazeux.

Si nous appliquons aux espèces gazeuses l'équation caractéristiques des gaz parfaits:

$$\left. \begin{array}{l} PV_A = n_A RT \\ \text{et} \\ PV_B = n_B RT \end{array} \right\} \Rightarrow P(V_B - V_A) = (n_B - n_A)RT$$

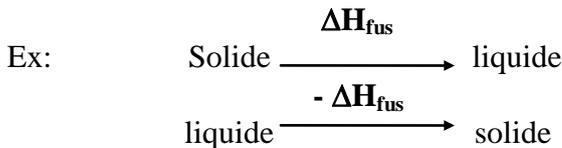
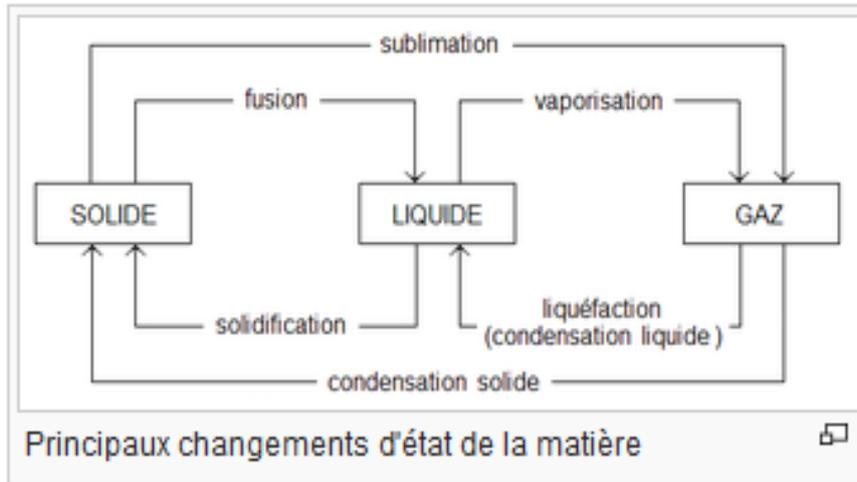
$n_B - n_A = \Delta n$ où n_A = nombre de moles des réactifs gazeux
 n_B = nombre de moles des produits gazeux

On peut alors écrire:

$$Q_p = Q_v + RT\Delta n$$

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

3 - Enthalpie de changement d'état:



4 - Les capacités calorifiques:

- On appelle capacité calorifique molaire à volume constant (C_v), l'énergie calorifique nécessaire pour élever à volume constant la température d'une mole de corps pur de 1 °K.

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

- On appelle capacité calorifique molaire d'un corps pur à pressions constante (C_p), la quantité de chaleur qu'il faut fournir à une mole de ce corps pur pour élever à pression constante, la température d'1°K.

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

$$\left. \begin{array}{l} dU = n C_v dT \text{ ----- (1)} \\ dH = n C_p dT \text{ ----- (2)} \end{array} \right\} \text{ (pour n moles)}$$

de (1) et (2) on aura : $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT}$

$\Rightarrow nC_p = nC_v + nR \Rightarrow C_p - C_v = R$ relation de Mayer.

Récapitulation:

	Isobare $p = \text{cste}$	Isochore $V = \text{cst}$	isotherme $T = \text{cste}$	cycle
Q	$\int nC_p dT$	$\int nC_v dT$	$nRT \ln(V_f/V_i)$	$\sum Q_i$
W	$-P\Delta V$ $- nR(\Delta T)$	0	$-nRT \ln(V_f/V_i)$	$\sum Q_i = -\sum W_i$
ΔU	$W + Q$	Q_v	0	0
ΔH	Q_p	$\int nC_p dT$	0	0

Remarques:

1- $\Delta U_{\text{cycle}} = \sum Q_i + \sum W_i = 0$ car $\sum Q_i = -\sum W_i$

2- A $T^{\text{ure}} = \text{constante}$; nous avons : $W = \int -P dV$

et comme : $P = \frac{nRT}{V}$

nous aurons : $W = -\int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln(V_f/V_i)$

C - Thermochimie: La thermochimie traite essentiellement les chaleurs de réaction. Elle n'est qu'une partie de la thermodynamique chimique qui couvre tous les échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'état et les réactions chimiques.

1- Chaleur de réaction: c'est la chaleur nécessaire pour transformer A et B (réactifs) en C et D (produits).



$Q > 0 \Rightarrow$ absorption de chaleur: **réaction endothermique**

$Q < 0 \Rightarrow$ dégagement de chaleur: **réaction exothermique**

$Q = 0 \Rightarrow$ **réaction athermique.**

2- La loi de Hess: la variation d'enthalpie d'une réaction (ΔH°_R) est égale à la somme des enthalpies de formation des produits moins la somme des enthalpies de formation des réactifs.

$$\Delta H^\circ_R = \sum n' \Delta H^\circ_f (\text{produits}) - \sum n \Delta H^\circ_f (\text{réactifs})$$

Remarques:

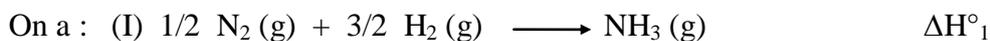
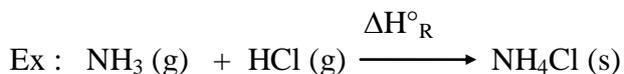
- L'enthalpie de formation d'une espèce chimique est la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de formation à pression constante de ce corps à partir des corps simples.
- Dans les tables de thermodynamique, on trouve l'enthalpie de formation standard ΔH°_f qui correspond à cette réaction de formation à 298° K sous une pression de 1 atm.
- L'enthalpie de formation standard d'un corps simple est égale à 0.
Ex : $\Delta H^\circ_f (N_2) = 0$; $\Delta H^\circ_f (\text{graphite}) = 0$

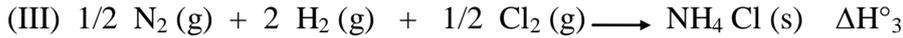
3 - Règles pratiques (corollaire de Hess):

Règle1 : l'effet thermique de la réaction inverse d'une réaction donnée est égal en sens inverse à celui de la réaction directe.



Règle2 : lorsque on ne connaît pas les enthalpies standard de formation des corps participant à une réaction chimique; on peut faire intervenir une suite d'autres équations chimiques en les combinant de telle façon à réaliser la transformation envisagée.





$$(-I) + (-II) + (III) = \text{réaction principale. Donc : } \Delta H^\circ_R = -\Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$$

II- Deuxième principe de la thermodynamique :

Lorsqu'un système échange de l'énergie ou de la matière avec l'extérieur, le premier principe établit un bilan de toutes les formes d'échange d'énergie confondues en affirmant la conservation de cette énergie. Il ne permet pas non plus de prédire quel sera l'état du système dans des conditions données. Le deuxième principe apporte une différence entre les formes d'échange d'énergie en dressant le bilan de la quantité de désordre échangé avec l'extérieur.

Énoncé : Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial

Exemple :

- 1- Mélanger deux gaz différents dans un récipient. Il est impossible de les séparer spontanément dans deux récipients différents.
- 2- On peut les séparer en condensant l'un d'eux puis on le réinjecte dans son récipient. Donc il y'a eu intervention du milieu extérieur pour pouvoir revenir à l'état initial.

* Notion d'**entropie** :

L'idée-clé qui explique les transformations spontanées est que **le désordre de l'énergie et de la matière a tendance à augmenter**. En thermodynamique, c'est l'**entropie S** qui mesure le désordre d'un système. Si l'énergie interne est une mesure de la *quantité d'énergie*, l'entropie est une mesure de la *façon dont cette énergie est stockée*.

Définition : la variation d'entropie du système lors de l'échange de chaleur est :

$$\Delta S = \Delta Q / T = S_2 - S_1.$$

Si $\Delta S > 0$: la transformation est irréversible \Rightarrow c'est le désordre.

Si $\Delta S = 0$: la transformation est réversible.

Si $\Delta S < 0$: la transformation est impossible \Rightarrow c'est l'ordre.

Remarques :

- L'unité de l'entropie est le Cal / °K ou J / °K.
- ΔS de l'univers est toujours positif.

1- Calcul de ΔS lors des transformations des gaz parfaits :

a- ΔS en fonction de la température et du volume :

$$U = W + Q \Rightarrow dU = dW + dQ = -PdV + TdS (*)$$

$$(dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = TdS)$$

$$(*) \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} (**)$$

$$\text{On a: } PV = nRT \Rightarrow P = nRT / V$$

$$(**) \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_1^2 dS = \int_{T_i}^{T_f} nC_v \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ --- (1)}$$

Remarques:

Pour une isotherme : $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

Pour une isochore : $\Delta S = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i}$

Pour une isobare : $\Delta S = \text{--- (1)}$.

b - ΔS en fonction de la température et de la pression :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$= dW + dQ + PdV + VdP$$

$$= -PdV + TdS + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP \Rightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$$

Comme $PV = nRT$;

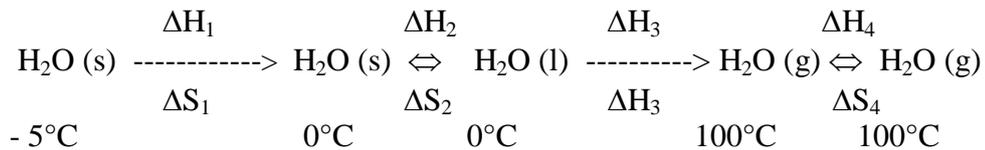
$$\text{On a: } dS = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

2 - Variation d'entropie de changement de phase:

Ex: Calculer la variation d'entropie de H₂O lorsqu'on passe de la Température - 5°C à T 100°C. Sachant que : T_{fusion} = 0°C; T_{ébullition} = 100°C

La réaction donc sera:



$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$= \int nC_{p_s} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} + \int nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{ébu}}}$$

autrement dit : $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

3- Calcul de ΔS lors d'une réaction chimique:

Comme S est une fonction d'état, la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique est donnée par la relation:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{(produits)}} - \sum S^\circ_{\text{(réactifs)}}$$

4 - Enthalpie libre (fonction de Gibbs):

Une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre (représentée par G) permet d'appliquer le deuxième principe aux réactions chimiques à T et pression constantes, par définition:

$$G = H - TS \quad (\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

Si $\Delta G < 0$: réaction spontanée (possible)

Si $\Delta G = 0$: réaction équilibrée

Si $\Delta G > 0$: réaction impossible

* L'enthalpie libre ΔG° d'une réaction dans les conditions standard est donnée, comme pour toutes les fonctions d'état, par la relation:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_f \text{(produits)} - \sum \Delta G^\circ_f \text{(réactifs)}$$

Remarques:

Les ΔG°_f qui sont tabulées, peuvent être aussi calculées à partir de $\sum \Delta H^\circ_f$ et S° .

* A température quelconque: $\Delta G = \Delta H_T - T\Delta S_T$

- Calcul de ΔG pour un gaz parfait:

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) \Rightarrow dG = d(U + PV) - d(TS) \Rightarrow dG = dU + d(PV) - d(TS)$$

$$\Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS$$

$$\Rightarrow dG = dW + dQ + PdV + VdP - SdT - TdS$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT ; \quad (\text{pour un gaz parfait: } V = nRT / P)$$

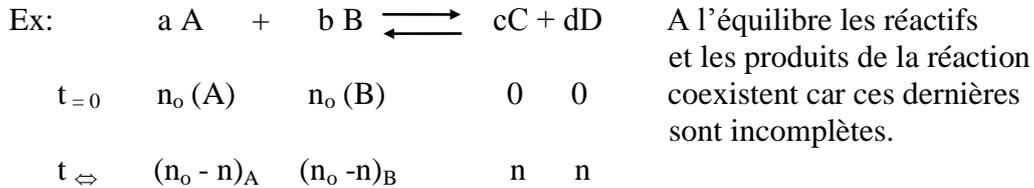
On aura:

$$dG = nRT \frac{dP}{P} - SdT$$

$$\text{A T constante: } \Delta G = nRTLn \frac{P_2}{P_1}$$

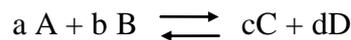
III - Equilibres chimiques :

1- Définition: un système est en état d'équilibre chimique, si dans des conditions expérimentales identiques, on peut aboutir à un ensemble de corps par deux réactions réversibles, c'est à dire inverses l'une de l'autre et limitées:



2 - Constantes d'équilibre:

Soit l'équilibre suivant:



On démontre qu'à T quelconque et qu'à tout instant, l'enthalpie libre de la réaction est :

$$\Delta G_T^P = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

Où : P_i = pression partielle du corps i.

La réaction évolue spontanément tant que $\Delta G_T^P < 0$. Le terme ultime de cette évolution est atteint lorsque $\Delta G_T^P = 0$. Les produits et réactifs sont alors à l'équilibre.

En conséquence, à l'équilibre : $0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow K_p = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad \text{où : } K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

= constante d'équilibre d'une réaction à une température T.

* On peut exprimer K_p en fonction des concentrations puisqu'il s'agit de gaz parfaits.

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{Sachant que: } P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = (n_i/V) RT = []_i RT$$

nous aurons donc:

$$K_p = \frac{([C] RT)^c \cdot ([D] RT)^d}{([A] RT)^a \cdot ([B] RT)^b}$$

$$= \frac{[C]^c [D]^d \cdot (RT)^{(c+d) - (a+b)}}{[A]^a [B]^b} ; \text{ on pose } (c+d) - (a+b) = \Delta n$$

$$\underbrace{[A]^a [B]^b}_{K_c}$$

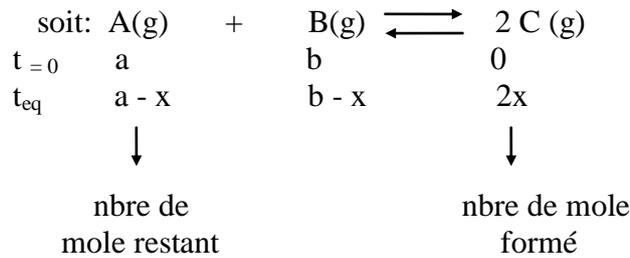
d'où:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

* On peut aussi exprimer K_p en fonction de x_i fraction molaire du composé i.

4 - Composition du système: On peut calculer la composition du système à l'équilibre en utilisant :

a - Le nombre de moles réagissant x:

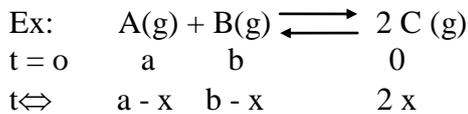


La composition du système à l'équilibre est : $n_A = a - x$; $n_B = b - x$ et $n_C = 2x$.

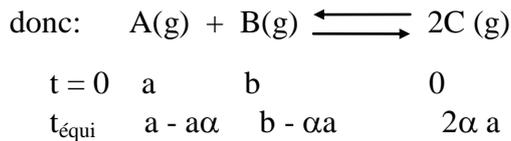
b - Le degré de dissociation α :

Le coefficient ou degré de dissociation représente la fraction de mole dissociée :

$$\alpha = \frac{\text{nbre de moles « dissociées »}}{\text{nbre de moles initiales}} \quad \text{où } 0 \leq \alpha \leq 1$$

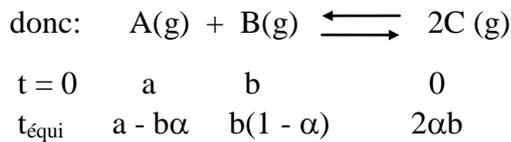


1^{er} cas : Si on se réfère à A; on dira $\alpha = x / a$ ou bien $x = \alpha a$



Composition du système : $n_A = a (1 - \alpha)$; $n_B = b - \alpha a$; $n_C = 2\alpha a$

2^{ème} cas : Si on se réfère à B; on dira $\alpha = x / b$ ou bien $x = \alpha b$.



Composition du système : $n_A = a - b\alpha$; $n_B = b (1 - \alpha)$; $n_C = 2\alpha b$