

Chapitre 1: Thermodynamique

ANNEXE: « Ce qu'il faut retenir »

La thermodynamique est la science des transformations de la matière et de l'énergie.

C'est l'étude d'un système au cours de son évolution en fonction des échanges d'énergies « mécaniques » (travail) et thermiques (chaleur) avec le milieu extérieur au système

➔ Le but de la thermodynamique est de pouvoir prédire l'évolution d'un système et le sens de cette évolution.

1

Premier principe

Pour un système subissant une transformation mais qui ne se déplace pas (ou qui se déplace à vitesse constante) et pour lequel son altitude ne varie pas lors de la transformation, **énergie totale=énergie interne**:

$$\Delta U = w + q$$

$\Delta U = U_{final} - U_{initial}$: variation d'énergie interne (J)

w : travail échangé lors de la transformation (J)

q : chaleur échangée au cours de la transformation (J)

$\Delta U = w + q$ et ceci quelque soit le chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final (ΔU est une fonction d'état).

✓ Donc lorsqu'un système échange chaleur et travail avec l'extérieur et revient à son état initial ou de départ (cycle)

$$0 = w + q$$

✓ Dans un système isolé : $w=0$ et $q=0 \rightarrow \Delta U=0$

✓ le travail d'expansion isotherme d'un gaz parfait s'effectuent à énergie interne constante

2

Notion de travail d'expansion (pression-volume)

Expression générale pour travail réversible et irréversible:

$$dw = -p_{(ext)}dV \rightarrow w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{(ext)} dV$$

Travail irréversible: lorsque le travail se fait face à pression extérieure constante.

Donc, si p est constant et égal p_{ext} , l'intégrale devient:

$$w = -p_{ext} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ext} (V_f - V_i) = -p_{ext} \Delta V$$

Travail réversible: lorsque le travail d'expansion se fait de façon progressive (ex: changements infinitésimaux de la pression extérieure), avec une succession d'étapes à l'équilibre, donc p est égal p_{ext} à chaque instant. La pression est constante pendant chaque étape mais varie d'une étape à l'autre. Puisque le volume varie lors du travail d'expansion, la pression du gaz à chaque instant ou étape est:

$$p = nRT/V \text{ et } p = p_{ext}$$

À température constante, le travail réversible est: $w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} dV/V = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

3

Chaleur q , enthalpie H et capacité calorifique C

Enthalpie $H = U + pV$

À pression constante : $\Delta H = q$

La variation d'enthalpie est la chaleur échangée lors d'une transformation faite à pression constante

Lorsque la transformation s'accompagne d'un changement de température:

à pression constante: $C = \frac{q}{\Delta T} \rightarrow C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$ $\Delta H = q$

à volume constant: $C = \frac{q}{\Delta T} \rightarrow C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ $\Delta U = q$

Lorsque la transformation s'accompagne d'un changement de phase à température constante et pression constante:

$q = \Delta H_{\text{transition de phase}}$

4

Deuxième principe

Lorsqu'un système évolue dans une direction seulement, il existe une fonction d'état qui caractérise cette irréversibilité. Cette fonction ΔS est appelée *entropie*.

$$\frac{dq_{\text{rév}}}{T} = dS \quad \Delta S = \int \frac{dq_{\text{rév}}}{T}$$

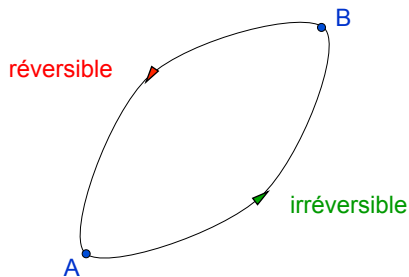
Pour un cycle (où le système revient à son état initial), on a un bilan d'énergie de type :

$$\frac{q_{AB}}{T_1} + \frac{q_{CD}}{T_2} = 0 \quad \text{réversible}$$

$$\frac{q_{AB}}{T_1} + \frac{q_{CD}}{T_2} < 0 \quad \text{irréversible}$$

5

➡ Pour évolutions non cycliques et irréversibles :



$$\int_A^B \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} + \int_B^A \frac{dq_{\text{rev}}}{T} < 0$$

$$\int_B^A \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = -\int_A^B \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = -\Delta S$$

$$\int_A^B \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} < \Delta S$$

$$\int_A^B \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} - \Delta S < 0$$

$$\Delta S - \int_A^B \frac{dq_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

inégalité de Clausius

Et supposons le **système isolé**, donc que dq_{irrev} aussi bien que dq_{rev} soient nulles. Pour une évolution **irréversible**, on trouve :

$$S_B - S_A > 0$$

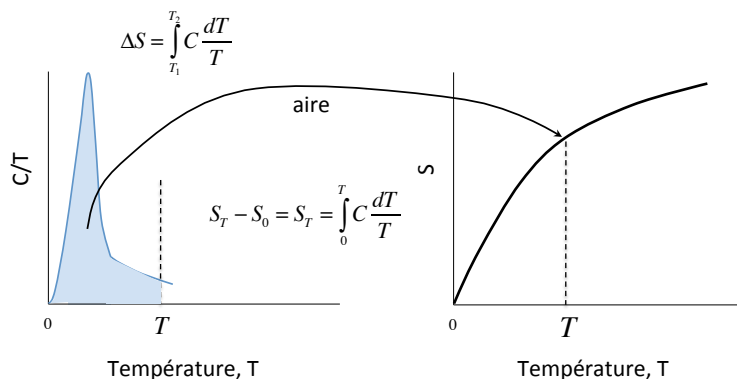
Pour une évolution **réversible** :

$$S_B - S_A = 0$$

6

Calcul de l'entropie

Pour un chauffage (pas de réaction chimique): $dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{CdT}{T}$



Lorsque que l'intégrale est calculée entre T=0 et T à 1 bar, on parle d'entropie absolue standard S° puisque $S=0$ à T=0 K.

7

Calcul de l'entropie

Pour un chauffage (pas de réaction chimique):

$$dq_{rev} = CdT \rightarrow dS = \frac{CdT}{T} \quad \int_{T_i}^{T_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{CdT}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{CdT}{T}$$

$$\text{Lorsque } C \text{ ne varie pas avec } T \rightarrow \Delta S = C \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\text{Lorsque } T_f > T_i \rightarrow \ln \frac{T_f}{T_i} > 0 \rightarrow \Delta S > 0$$

Pour un changement d'état ou transition de phase :

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{T_{transition}}}{T_{transition}}$$

Lorsque la matière devient plus organisée (ou structurée) $\rightarrow \Delta S < 0$

8

Critère de spontanéité : à volume constant ou pression constante

<p>À volume constant :</p> $dq = dU$ $dS - \frac{dU}{T} > 0$ $TdS > dU$ $dU - TdS < 0$ <p>Introduction d'une nouvelle variable (fonction d'état), l'énergie d'Helmholtz, F:</p> $F = U - TS$ $dF = dU - TdS$ $dF < 0$ $\Delta F < 0$	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> $\Delta S - \int_A^B \frac{dq_{irrev}}{T} > 0$ </div> <p>inégalité de Clausius</p> <p>À température constante</p>	<p>À pression constante :</p> $dq = dH$ $dS - \frac{dH}{T} > 0$ $TdS > dH$ $dH - TdS < 0$ <p>Introduction d'une nouvelle variable (fonction d'état), l'enthalpie libre (Gibbs) G:</p> $G = H - TS$ $dG = dH - TdS$ $dG < 0$ $\Delta G < 0$
--	---	--

A température et pression données: $dG = dH - TdS$

- Les transformations sont spontanées ($\Delta G^\circ < 0$) lorsque :
elles sont exothermiques et augmentent le désordre du système :

$$\Delta H^\circ < 0$$

$$\Delta S^\circ > 0$$
- Les transformations sont non spontanées ($\Delta G^\circ > 0$) lorsque :
elles sont endothermiques et diminuent le désordre du système :

$$\Delta H^\circ > 0$$

$$\Delta S^\circ < 0$$
- Les transformations dont la probabilité de se dérouler dépend de la compétition entre les variations d'enthalpie et les variations d'entropie.
 - Transformations endothermiques qui augmentent le désordre du système :

$$\Delta H^\circ > 0$$

$$\Delta S^\circ > 0$$
 - Transformations exothermiques qui diminuent le désordre du système :

$$\Delta H^\circ < 0$$

$$\Delta S^\circ < 0$$

Influence de la température sur l'enthalpie libre

Formation de composés	$\Delta_f G_T^0$ (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	
	T = 298 K	T = 1000 K
CH ₄ (g)	- 50.5	19.5
C ₂ H ₅ OH (g)	- 168	9.5
CH ₃ COCH ₃ (g)	- 153	19.7
HI (g)	1.7	-13.9
NH ₃ (g)	- 16.4	61.9

➡ En faisant varier T , on peut faire varier le signe de ΔG . Donc une transformation peut avoir lieu dans un sens à une température T_1 , et en sens inverse à une température T_2 .

11

Exemple de la formation de composés :

Corps ou molécules simples → Composés $\Delta_f G_T^0$

- Si la réaction de formation de composés est **exothermique** ($\Delta H < 0$) et que la variation d'entropie est négative ($\Delta S < 0$), donc **$-T\Delta S$ est positif**. Pour éviter que ce dernier terme, capable de rendre ΔG positif, ne soit trop grand, la température doit être basse pour que ΔG soit négatif.

Dans cette situation, la formation des composés est favorisée à **basse température**.

- Si T croît, **$-T\Delta S$ varie beaucoup plus vite que ΔH** et finit par rendre ΔG positif : C'est la réaction inverse qui a lieu.

A haute température, les composés redonnent des molécules et corps simples capables de réagir avec d'autres composés.

12