Bases de la THERMODYNAMIQUE

I - Introduction

- Indépendante de toute hypothèse ou modèle relatif à la structure de la matière.
- Prévoir l'évolution d'un système dans des conditions données.
- Fondée sur les travaux de Carnot, Joule, Kelvin, Clausius et Boltzmann …

La thermodynamique permet de suivre l'évolution d'un système. Dans les métiers de la santé il est important d'être capable se projeter, anticiper.

Indépendant des hypothèses **mais en lien avec mécanique ondulatoire et corpusculaire.**

Elle est fondée sur des travaux et va permettre de comprendre la réactivité.

Carnot	$R=(T_2-T_1).100/T_2 < 100\%$ Chaleur = Fluide (*calorique*)
Joule	$E_{mécanique} \Rightarrow E_{thermique}$ 100% $E_{mécanique} \Leftarrow E_{thermique} \neq 100\%$ Chaleur = forme d'Energie (1cal = 4,18 J)
Kelvin Clausius	Enoncent les principes de la thermodynamique
Boltzmann	Lien entre thermodynamique macroscopique et microscopique (atomes-molécules). $S = k.\ln \Omega$ avec $k = R/N$ (Cste de Boltzmann)

⇨Carnot (*1820-1824*): (bases de la machine à vapeur). On ne peut pas transformer toute l'énergie en travail, il y'a une perte, c'est la chaleur/température. (Exemple du moteur chaud après utilisation: signifie un perte d'énergie qui a chauffé le moteur)

- La thermodynamique a profité des efforts de guerre (production maximale) A condition que T différent de 0K,
  alors le rendement dit que le mouvement perpétuel n'existe pas et qu'on a toujours un rendement < 100%

⇨Boltzmann (*1870*): Grande avancée , il explique le lien entre le macroscopique et le microscopique. Introduit la notion d'entropie

⇨Joule: explique es problèmes de transfert, les pertes d'énergie.

II - Définitions

A) Systèmes :

homogène : **en tout point identique**, sinon il est hétérogène; alors **pas** en tout point identique.

isolé : **aucun échange avec l'extérieur** ni de matière, ni d'énergie, ni de travail, rien.

fermé : **échange d'énergie seulement** (travail, chaleur), pas de transfert de matière.

ouvert : échange avec l'extérieur de matière et d'énergie, de **tout**

La chaleur se note Q et le travail W et :

Tout ce qui est **fournit** par le système sera noté **négatif,** et tout ce qui est **consommé** par le système sera noté **positif**

B) État d'un système

➤ Variables d'état

!! Un système est à **l'équilibre thermodynamique** si les variables d'états du système sont **constantes** dans le temps à l'échelle de l'observateur et **uniforme** dans toute partie homogène du système

→ Les paramètres **macroscopiques** sont **constants** mais les paramètres **microscopiques varient** sans cesse.

Pour passer du **microscopique** au **macroscopique** les états sont caractérisés par des paramètres qui sont **propres** à l'état sur sytème dans sa globalité.

L'énergie interne d'un Gaz parfait ne dépend que de sa température (PV=nRT)

IL existe 2 types de variables : variables **extensives** proportionnelles à la quantité de matière et des **intensives** indépendantes de la quantité de matière.

- Les variables **intensives indépendantes de la quantité de matière.** Elles sont obligatoirement **reliées** au système par une **référence.** elles sont indépendantes de la quantité de matière. Une grandeur intensive sera toujours reliée à un référentiel.

- Les variables **extensives dépendent et sont proportionnelles** à la quantité de matière, la masse, la longueur, le volume, l'énergie, ce sont des grandeurs totales.
  Les variables intensives ne dépendent pas de la quantité de matière, la pression, la température, la masse volumique sont des grandeurs intensives (« si la température corporelle d'un patient est à 38,5°C, on ne va pas pondérer sa température par son poids » => donc la température est bien indépendante de la quantité de matière). Elle est toujours reliée au système par une référence.

➤ États d'équilibre

Variables d'état sont constantes dans le temps

Equilibre thermodynamique		
Chimique	Mécanique	Thermique
C=Cste	P=Cste	T=Cste

Pour un équilibre chimique, la concentration est une constante, donc la réaction chimique s'est arrêtée (en apparence, à l'échelle de l'observateur)
Il n'y a **pas de réactions.**

Les paramètres microscopiques, eux, varient sans cesse.

De manière générale, quand on est a l'équilibre on peut dire que Δ = 0, n'importe quel delta (ΔC, ΔP,..).
La température caractérise le système dans sa **globalité**.
La thermodynamique, c'est regarder les états d'équilibre.

Equilibre stationnaire ou dynamique

- équilibre macroscopique avec transformations au niveau microscopique
- équilibre apparent
- compensation exacte de 2 transformations inverses

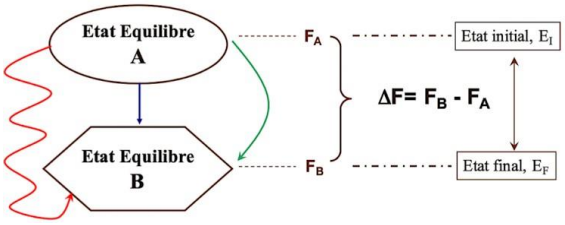
Équilibre **apparent** : lorsqu'on considère un réactif quelconque et que C cst T cst et P cst c'est du macroscopique = à l'échelle de l'observateur.

Les paramètres macroscopiques ne **permettent pas** de déterminer si nous nous trouvons dans un état d'équilibre thermodynamique. Tout ce que l'on perçoit c'est au niveau macro mais au niveau micro il peut y avoir énormément de changements.

Entre le **micro** et le **macro** on peut avoir une différence de comportement : Le micro est en permanence en agitation alors que le macro est « figé ».

➤ Transformation d'un système

Peu importe les chemins empruntés, on regarde l'état initial et l'état final, et quelque soit ce chemin ΔF= Fb-Fa. ΔF est la **fonction d'état** qui caractérise le système. On nous montre que la variation du système est égale à Fb-Fa (donc état final moins état initial).



On part toujours d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre.

Dans un cycle **fermé,** les variations de fonctions d'état sont **nulles**.

ΔF= 0 ⇨ Cycle fermé

Transformation	Variables
ISOTHERME	Température Constante
ISOCHORE	Volume Constant
ISOBARE	Pression Constante
ADIABATIQUE	Sans échange de chaleur avec le milieu extérieur

Isotherme : ΔT= 0

Isochore : ΔV = 0

Isobar : ΔP= 0

Adiabatique : ΔQ = 0

Mesure du degré d'interaction grâce à la calorimétrie (utilisation des systèmes adiabatiques), Marseille plus grand lieu de thermodynamique

ObjectifPass MARSEILLE

avec CALVET notamment .

À partir du moment ou l'état final et l'état initial se confondent on est dans un cycle fermé alors les variation des fonctions d'états sont égales à 0.

➤ Fonctions d'état

II - Définitions

B – Etat d'un Système

B-4 Fonctions d'Etat:

Energie Totale	Pression constante	**ENTHALPIE (H)**
	Volume constant	**ENERGIE INTERNE (U)**
Energie Utilisable	Pression constante	**ENTHALPIE LIBRE (G)**
	Volume constant	**ENERGIE LIBRE (A)**
Ordre du système		**ENTROPIE (S)**

L'énergie utilisable est celle qui nous intéresse.

Une réaction chimique a lieu parce qu'il y a un gain d'énergie.
Enthalpie libre G = Energie de GIBBS.

Dans des conditions isobare l'énergie totale est **l'enthalpie**.

Toutes ces grandeurs sont extensives.
L'entropie permet de montrer le nombre d'états. À 0k, le nombre de micro états est de 1, et l'entropie est nulle.

L'enthalpie peut être endothermique ou exothermique :

À **pression constante** :

- **Exothermique** (libère de la chaleur): **ΔH<0**
- **Endothermique** (consomme de la chaleur): **ΔH>0** ces paramètres vont nous renseigner sur la chaleur échangée avec l'extérieur (exothermique, ça va chauffer, la température augmente; endothermique, la température diminue (sel sur la glace)
- **Exergonique ΔG<0** (réaction **spontanée** qui libère de l'énergie dans les conditions normales)
- **Endergonique ΔG>0** (réaction **non spontanée** qui nécessite de l'énergie pour se faire)

B-4 Propriétés Mathématiques des Fonctions d'Etat:

Soit F une fonction d'état de 2 variables indépendantes:

$$F = f(x,y) \quad \text{avec : x et y variables indépendantes}$$

La variation de F lors d'une transformation est de la forme:

$$dF = \left(\frac{\delta F}{\delta x}\right)dx + \left(\frac{\delta F}{\delta y}\right)dy$$

Entre un état initial (E_I) et un état final (E_F) la variation de F est de la forme:

$$\Delta F = \int_{E_I}^{E_F} \left(\frac{\delta F}{\delta x}\right)dx + \left(\frac{\delta F}{\delta y}\right)dy = F_{E_F} - F_{E_I}$$

Pour un cycle fermé: $\Delta F = \oint \left(\frac{\delta F}{\delta x}\right)dx + \left(\frac{\delta F}{\delta y}\right)dy = F_{E_F} - F_{E_I} = 0$

Toutes ces fonctions d'état sont des grandeurs EXTENSIVES, elles dépendent toutes de la quantité de matière.

ObjectifPass MARSEILLE

On peut utiliser la formule de dF si tous les termes du polynôme sont du même degré. Les **fonctions d'états** sont **additives** et les variables **indépendantes**.

Ces relations sont compliquées, mais à expliquer c'est simple : elle nous dit que les variations des fonctions d'état sont des **différentielles totales exactes.**

Ce qui est important est de voir que ceci est égal à Ef-Ei.
Les fonctions d'état sont **additives**.

Pour un cycle fermé, il y a retour à l'origine (donc la variation des fonctions d'état est égale à 0).
L'état initial est égal à l'état final
Toutes les fonctions d'état sont **additives** et extensibles.

➤ Transformation Réversible et Irréversible

Une transformation sera dite
Thermodynamiquement Réversible ou Irréversible
selon les conditions de sa réalisation

Etat Réversible	Le système passe de E_I à E_F par une infinité d'états intermédiaires infiniment peu différents d'états d'équilibre successifs
Etat Irréversible	Cas contraire

Un état à l'équilibre est un cas spécial de transformation réversible.

A + B —> C + D : **irréversible** Temps de l'observateur suffisant et nécessaire pour qu'il n'y ait pas de retour possible.
La notion de temps est très importante.

A + E <==> F + D : **réversible**
Mais on parle bien ici d'équilibre thermodynamique.

Exemple :

Définition d'un gaz parfait : ce sont des gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles et on néglige les chocs lorsqu'elles se rencontrent.
Ie gaz parfait n'existe pas, c'est un modèle qui permet de travailler sur des échanges gazeux. Cependant il peut en approcher s'il vérifie les lois suivantes:

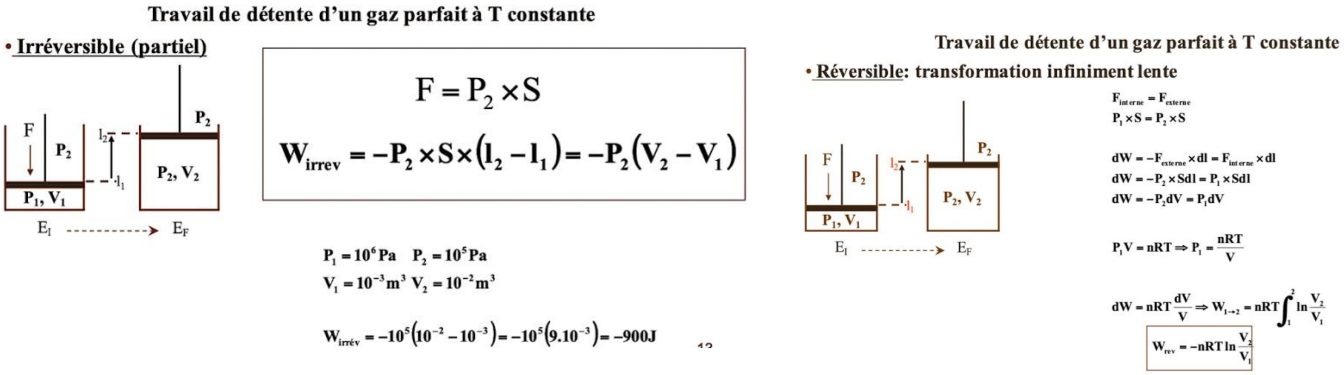
Un gaz parfait vérifie simultanément 7 lois :

- La loi de **Boyle-Mariotte** : à T = cst → P.V = cst (P1V1 = P2V2)

- La loi d'**Avogadro** : Des volumes égaux de gaz parfait différents contiennent le même nombre de molécules aux mêmes conditions de température et de pression (à T° et P° cst)
- Loi de **Gay-Lusaac**: à Volume constante la pression d'un gaz parfait et proportionnelle à sa température.
- Loi de **Charles**: à Pression constante, le volume d'un gaz parfait est proportionnel à sa température.
- Loi de **Joules** : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.
- Loi de **Dalton** : $P_{Total} = \sum P_i$ *(Pi= pression que chaque gaz exercerait s'il était seul):* à température donnée la pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles des gaz qui le constitue.
- Loi de **Henry** : La pression partielle de la quantité de matière d'un gaz est une fonction de la quantité de matière du gaz considéré. Pi = f(x)

Exemple:

Gaz parfait sous un piston. On fait une détente à T° constante

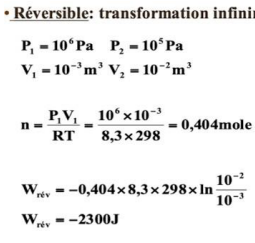


A gauche c'est **irréversible** parce que c'est très **rapide**, c'est un des facteurs caractérisant l'irréversibilité

Si on fait l'équation aux dimensions du travail, on retrouve des joules.

A droite c'est **réversible:** l'enthalpie libre (énergie utilisable à pression constante) correspond au travail pour une transformation irréversible l'enthalpie libre correspond à la chaleur.

Wirrev=-PdV



Transformation	Energie Utilisable
Réversible	ΔG=W
Irréversible	ΔG=Q
Réversibilité Partielle	ΔG=W+Q

ObjectifPass MARSEILLE

C) Premier principe de la Thermodynamique

- l'énergie se conserve
- l'énergie est indestructible
- l'énergie se transforme

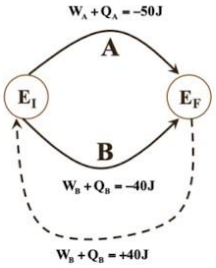
☞ Système isolé: l'énergie est constante
l'énergie de l'univers est constante

Uniquement si c'est une système isolé (on sait pas s'il l'est)

☞ Système non isolé: l'énergie peut varier par échanges avec l'extérieur ou un autre système

La thermodynamique caractérise les phénomènes de transformation de l'énergie d'un point de vue **quantitatif**. Une réaction ne se fait spontanément que s'il y a un **gain d'énergie**

Soit un système fermé passant de E_I à E_F en échangeant avec l'extérieur W et Q
l'énergie totale échangée est W+Q



$E_I \xrightarrow{A} E_F \xrightarrow{B} E_I$

⇩

$W+Q = -50 + 40 = -10J$

⇩

Le système fournit 10J au milieu extérieur
Récupération de 10J à chaque cycle

⇩

Mouvement perpétuel
Ce qui est impossible à réaliser car contraire au 1er principe

on ne peut pas créer de l'énergie !! **Le mouvement perpétuel n'existe pas car on ne peut pas créer de l'énergie.**

Si un système subit une série de transformations qui le ramène dans son état initial, l'énergie totale échangée avec l'extérieur est nulle

⇩

$W + Q = O \Rightarrow W = -Q$ et $Q = -W$

⇩

Système reçoit du travail, il fournit de la chaleur
Système reçoit de la chaleur, il fournit du travail

Obligatoirement sur un cycle fermé, la somme des fonctions d'état est nulle

ObjectifPass MARSEILLE

Si un système subit une série de transformations qui l'amène dans un état final, quelque soit le chemin suivi, l'énergie totale échangée est constante

⇩

W + Q = Constante

⇩

La variation de **(W+Q)** correspond à la variation d'une fonction d'état de E_I à E_F
Cette fonction d'état est l'énergie interne **(U)** telle que: **ΔU = W+Q**

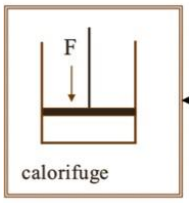
$$dU = \delta W + \delta Q$$

Indépendant du chemin suivi — Dépendants du chemin suivi

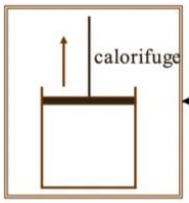
dU = Ufinal - Uinitial

δW signifie W = ∫dW
δ = sommation des micro-états qui constituent le système

Travail de détente d'un gaz parfait (conditions adiabatiques)



Travail = compression du gaz
Adiabatique = aucun échange de chaleur Q
⇩
Travail augmente énergie interne U du gaz
ΔU = W et T du gaz a augmentée



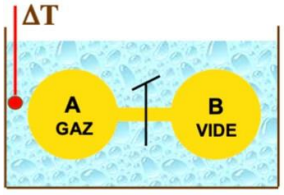
Travail = détente du gaz contre pression extérieure
Adiabatique = aucun échange de chaleur Q
⇩
Travail produit diminue énergie interne U du gaz
ΔU = -W et T du gaz diminue

Ici nous sommes en conditions Adiabatiques

Si on gonfle un pneu de vélo (compression d'air) , admettons qu'il s'agit d'un Gaz parfait. On peut percevoir parfois une petite augmentation de chaleur au niveau du pneu

<u>Autre exemple: détente d'un GP contre le vide.</u>

Travail de détente d'un gaz parfait (contre le vide) – loi de Joule



Détente ne produit aucun travail: W = 0
Température reste constante: ΔT = 0

$$\Delta U = W + Q = 0$$

En l'absence d'échanges avec l'extérieur,
l'énergie interne d'un gaz ne varie pas,
même si la pression et le volume varient au sein du système

La détente d'un gaz parfait dans le vide ne produit pas de travail.

ObjectifPass MARSEILLE

Variation d'énergie interne à V constant ou à P constante

V constant: Transformation Isochore

$V = Cst \Rightarrow W = 0$ et $PdV = 0$ (le gaz ne se détend pas)
$\Delta U = Q_V$ (Q_V = chaleur échangée à V constant)

P constante: Transformation Isobare

$W = -PdV$ (transformation irréversible)
$\Delta U = Q_P + W = Q_P - PdV$ (Q_P, chaleur échangée à P Cste)

$U_F - U_I = Q_P - P(V_F - V_I) \rightarrow \mathbf{Q_P = (U_F + PV_F) - (U_I + PV_I)}$

Comme U et PV sont des fonctions d'état,
(U + PV) est une nouvelle fonction d'état appelée **ENTHALPIE (H)**

$\mathbf{Q_P = H_F - H_I = \Delta H}$ et $\mathbf{\Delta U = \Delta H - PdV}$ 22

Energie totale à pression constante = **Enthalpie (H).**
Comme U et PV sont une fonction d'état et des variables d'états , on peut introduire cette nouvelle **fonction d'état** qui est l'enthalpie (U+PV)

L'Enthalpie donne **l'évolution thermique** de la réaction. Elle est relié avec l'échange d'énergie.

R = réaction

Transformation isobare et chimie

$$aA + bB \xrightarrow{\Delta H_R = ?} cC + dD$$

$$\Delta H_R = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B)$$
$$\Delta H_R = H_F - H_I$$

$\Delta H_R < 0$	EXOTHERMIQUE	Produit de la chaleur
$\Delta H_R > 0$	ENDOTHERMIQUE	Absorbe de la chaleur
$\Delta H_R = 0$	ATHERMIQUE	N'existe pas sinon Q_P serait nul

Tableau très important

Les coefficients stœchiométriques sont conservés.

Enthalpie standard de formation

Enthalpie standard de formation

- l'enthalpie standard de formation des corps simples est nulle

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$\Delta H°_{f(CO_2)} = H°_{f(CO_2)} - (H°_{f(O_2)} + H°_{f(C)}) = H°_{f(CO_2)} = \Delta H_{R(CO_2)}$$

Capacité calorifique à pression ou à volume constant

Chaleur de réaction lors de l'élévation de température à P cste : $\mathbf{Q = Cp\Delta T}$

$$\Delta H°_T = H°_{298} + \int_{298}^{T} CpdT$$

ObjectifPass MARSEILLE

L'enthalpie standard de formation des corps simple est nulle.

→ *Enthalpie standard : 298K et 1bar de pression,1 hPa (pression ambiante)*

Tout composé (qui n'est pas un corps simple) possède une enthalpie standard de formation non nulle.

À partir des corps simples l'enthalpie standard de formation d'un composé est égale à son enthalpie de réaction.

L'enthalpie standard de **formation** peut s'écrire : H°.

La capacité calorifique c'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever la température d'un composé de 1°.

Elle s'exprime en **J/K/kg** si elle est **massique**, et en **J/K/mol** si elle est **molaire**.

Sert au calcul des températures de flammes :

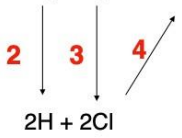
Exemple: $CH_4 + 2O_2 + 8N_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8N_2$ C'est une combustion, même chose qu'une oxydation

$\Delta H_{combustion}°$

$$\Delta_R H_{combustion} = \Delta H^0_{comb} + \int_{298}^{T} Cp_{CO_2} dt + 2\int_{298}^{T} Cp_{H_2O} dt + 8\int_{298}^{T} Cp_{N_2} dt = 0$$

Le méthane peut brûler à l'air libre (oxygène d'azote)
= 0 car adiabatique , car la réaction est très rapide. Une réaction de combustion doit être considérée comme **adiabatique**. Une partie de l'énergie mise en jeu ne sert qu'à chauffer l'azote. butane: T= 1963°C théorique
T=1970°C en pratique

Énergies de liaison: $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{1} 2HCl$



1 = 2 + 3 + 4

1 : $2\Delta_f H°_{HCl} = -92,3$ kJ/mol

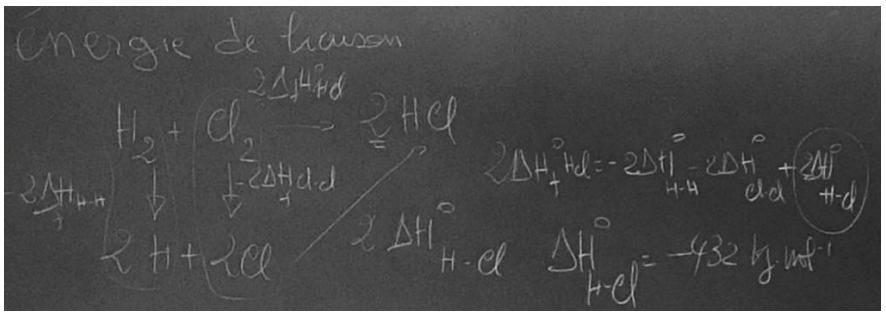
2 : $-2\Delta_f H°_{H-H}$

3 : $-2\Delta_f H°_{Cl-Cl}$ **4 :** $2\Delta_f H°_{H-Cl}$

$$\Delta_f H^0_{HCl} = -2\Delta_f H^0_{H-H} - 2\Delta_f H^0_{Cl-Cl} + 2\Delta_f H^0_{H-Cl} = -432 kJ/mol$$

Le premier chemin est équivalent au deuxième, le mouvement perpétuel n'existe pas.
C'est bien la variation d'enthalpie qui est mise en jeu lors de la formation d'une liaison.

Énergie de liaison à partir d'un atome isolé



ObjectifPass MARSEILLE

D) Deuxième principe de la Thermodynamique

Caractérise un critère de prévision des transformations naturelles ou spontanées.
Introduit par Clausius, c'est une **nouvelle fonction d'état appelée ENTROPIE (S)**

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

T : température à laquelle le système échange la quantité infinitésimale de chaleur $\delta Q_{rév}$ le long du chemin réversible allant de A vers B

Si la transformation a lieu à température constante:

$$\Delta S = \frac{Q_{rév}}{T}$$

Q_{rev} , quantité totale de chaleur échangée

La notion d'ordre et de désordre donne l'agencement, la **stabilité**. C' est le nombre de micro états en un même moment (à T donné)

Le premier principe permet de définir la quantité d'énergie,

Le deuxième nous donne la notion d'évolution du système. Permet de savoir si une réaction va se faire ou non.

Tous les mouvements de la molécule (mouvements Browniens) vont caractériser la **température**.

D – Deuxième principe de la Thermodynamique

Entropie d'un système à l'état macroscopique est fonction du nombre Ω de ses états microscopiques

⇩

S = k.lnΩ

S↗ ⇒ Ω ↗ = désordre du système

« l'entropie est une mesure du "désordre" du système »

Plus le nombre de micro-états augmente, plus la valeur de l'entropie augmente.= notion de désordre (arrangement qu'il y a dans le système) ou simplement il y a plus de micro-états qui vont communiquer dans un système

L'entropie standard de formation des corps purs n'est pas nulle

A une température T différente de 298 K

$$\Delta S°_T = \int_{Ti}^{T} \frac{Cp}{T} dT$$

Remplacez « pur » par « simple » !!!

FIN DU COURS 7 SEPTEMBRE 2022

ObjectifPass MARSEILLE