

CHIMIE PHYSIQUE « L 303 »

INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

INTRODUCTION

la thermodynamique est la partie de la physique qui traite des relations permettant de déterminer formellement les échanges (variations) d'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur dans le cadre de l'étude de transformations des 4 états de la matière (mais principalement des gaz parfaits dans le cadre scolaire) sous la base d'hypothèses simplificatrices entre un système (isolé, ouvert ou fermé) et son environnement extérieur.

Les objectifs principaux de la thermodynamique sont:

1. Avec un minimum de variables de pouvoir déterminer l'état et les échanges énergétiques d'un système sous des contraintes prédéfinies et souvent considérées comme idéales... (Il y a à peu près une différence de 5% entre les valeurs théoriques et celles mesurées)
2. De trouver les "variables d'état", telles que ces différentes informations puissent être obtenues en ne connaissant dans l'idéal que l'état final et initial du système.
3. De se débrouiller à ramener les équations toujours à une forme mettant en évidence des variables (variations) facilement mesurables dans la pratique.

Nous verrons plus loin que tout système peut au point de vue énergétique être décrit par:

- Son volume, sa masse, sa pression, sa température,...
- Son énergie potentielle, son énergie cinétique, son potentiel chimique,...
- Ses propriétés physiques comme la capacité à absorber la chaleur, à irradier, ...

VARIABLES THERMODYNAMIQUES

En thermodynamique il existe plusieurs concepts majeurs très utiles suivant le type de système maintenu ou laissé en libre évolution étudié et les moyens de mesure à disposition.

Nous souhaitons ici donner les définitions des plus importantes et nous démontrerons si possible leur provenance plus tard sachant qu'il est très difficile d'avoir une présentation purement linéaire de la thermodynamique.

Définitions:

- D1. Un "système" est un corps ou un groupe de corps subissant ou non des évolutions et qui constitue un ensemble bien défini et bien délimité dans l'espace et entouré par le milieu extérieur. L'ensemble système/milieu extérieur est dénommé "univers".
- D2. Le "travail", noté W , est l'énergie associée à la valeur ou au changement de la dynamique d'un système par l'agissement de forces mécaniques diverses (d'où le choix du terme "travail"...).
- D3. La "chaleur", notée Q , est l'énergie associée à la valeur ou au changement de la dynamique d'un système dû à l'agitation moyenne des molécules (énergie cinétique moyenne).
- D4. "L'énergie totale" d'un système, notée E , est la somme de toutes les énergies qui spécifient ce système par rapport à son centre de masse (moment d'inertie, de masse, énergie cinétique interne,...) et aussi (!) par rapport à un référentiel extérieur (énergie cinétique, énergie potentielle, rayonnement entrant).
- D5. "L'énergie interne" d'un système, notée U , est la somme de toutes les types d'énergies internes qui le distinguent uniquement par rapport à son centre de masse tel que le travail W échangé avec l'extérieur, la chaleur Q échangée (énergie cinétique moyenne interne), l'énergie de masse (relativiste, nucléaire), le moment d'inertie...
- D6. "L'entropie", notée S , permet de quantifier la qualité et le sens d'évolution de l'énergie d'un système. Nous montrerons que l'entropie d'un système isolé ne peut que croître.

CHIMIE PHYSIQUE « L 303 »

D7. "L'enthalpie", notée H , est la quantité de chaleur, reçue par un système qui évolue à pression constante (isobare). En chimie ce concept est très utile car dans une transformation chimique une partie de l'énergie injectée aura juste servie à repousser l'atmosphère ambiante lors du changement de volume dans la transformation. Ainsi, l'enthalpie rajoute à l'énergie interne U un terme correctif prenant en compte l'énergie emmagasinée/perdue par la pression environnante qui comprime le système (s'il est compressible...).

D8. "L'énergie libre" ou "énergie de Helmholtz", notée F , caractérise la fraction d'énergie interne utilisable. Elle est simplement la différence entre l'énergie interne et l'énergie calorifique dissipée à cause de l'entropie à une température donnée.

D9. "L'enthalpie libre" ou "énergie libre de Gibbs", notée G , caractérise la fraction d'enthalpie disponible. Elle est simplement la différence entre l'enthalpie et l'énergie calorifique dissipée à cause de l'entropie à une température donnée.

Pour résumer, dans l'ordre d'apparition et d'importance nous avons les types d'énergie suivant:

| Symbole | Légende |
|---------|---------------------|
| W | travail |
| Q | chaleur |
| P | pression |
| T | température absolue |
| V | volume |
| E | énergie totale |
| U | énergie interne |
| S | entropie |
| H | enthalpie |
| F | énergie libre |
| G | enthalpie libre |

Tableau: 01 - Différentes grandeurs thermodynamiques

SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

D'une manière générale, un système thermodynamique est l'ensemble des corps situés à l'intérieur d'une surface fermée imaginaire et souvent considérée comme extensible sans perte d'énergie que nous appelons "frontière".

La frontière peut aussi sous indication de ses caractéristiques être matérielle!

Signalons que la frontière peut se limiter à une surface élémentaire dS associée avec son vecteur normal enveloppant une particule fluide (voir le chapitre de Génie Météo pour un bon exemple!). Nous l'appelons dans ce cas "frontière particulière".

Il est souvent intéressant en thermodynamique, de faire le bilan des énergies qui sont transférées entre le système thermodynamique et le milieu extérieur, c'est-à-dire de considérer tout ce qui traverse la frontière.

Les principaux transferts (mais pas les seuls!) susceptibles d'être opérés sont:

CHIMIE PHYSIQUE « L 303 »

Remarque:

Les études isobares sont d'un intérêt pratique important puisque tous les systèmes en contact avec l'atmosphère sont souvent, à l'équilibre, naturellement ou de manière forcée à pression constante (c'est-à-dire à la même pression que l'atmosphère environnante!) dans les laboratoires.

Nous distinguons également deux cycles de transformations thermodynamiques principaux qui sont:

- 1. Le "cycle thermodynamique fermé": le système décrit une suite de transformations telle que l'état final et l'état initial de la transformation est identique et que la quantité et les propriétés des éléments participants au cycle sont toujours les mêmes.
- 2. Le "cycle thermodynamique ouvert": le système décrit une suite de transformations telle que l'état final et l'état initial de la transformation est identique et que la quantité et les propriétés des éléments participants au cycle ne sont pas toujours les mêmes

VARIABLES THERMODYNAMIQUES

Définition: "L'état thermodynamique" d'un système est l'ensemble des propriétés qui le caractérisent, indépendamment de la forme de sa frontière. Les variables qui décrivent l'état du système en ne connaissant que l'état final et initial de celui-ci sont appelées principalement "fonctions d'état" ou fréquemment "variables d'état" et encore parfois "grandeurs d'état"....

Remarque: Certaines fonctions d'état jouent un rôle particulier dans la définition des états d'équilibre d'un système. Ce sont des grandeurs accessibles, à l'échelle macroscopique, directement ou indirectement grâce à des instruments de mesure. Ces fonctions d'état particulières (comme la pression, la température, le volume, etc.) sont appelées "variables d'état d'équilibre d'un système thermodynamique".

La définition précédente suppose implicitement l'existence d'un état et des variables d'état, c'est-à-dire que les grandeurs caractéristiques du système sont définies (ou théoriquement accessibles dans le sens de la mesure) à tout instant et en tout point du système. Ceci est loin d'être évident si nous considérons des évolutions rapides telles que chose ou explosions.

Cette difficulté peut être éludée en se retranchant sur "l'hypothèse de l'état local": Nous supposons qu'à tout instant, les grandeurs caractéristiques ont localement les mêmes expressions que dans une configuration stationnaire, ce qui sous entend que les temps nécessaires aux changements d'état sont négligeables devant les durées caractéristiques de l'évolution.

Le choix des variables d'état dépend de la nature du problème traité. Nous pouvons néanmoins séparer l'ensemble de ces variables d'état en :

1. Des variables d'état dites "grandeurs extensives", proportionnelles à la quantité de matière et donc du nombre d'atomes/molécules du système servant à les définir (donc elles sont additives). C'est typiquement le cas de la masse, e volume, l'entropie,...

2. Des variables d'état dites "grandeurs intensives", indépendantes de la quantité de matière (donc par extension, non additives). C'est typiquement le cas de la pression, la température, ...

De manière générale, une variable intensive dépend du point envisagé dans le système étudié (température, concentrations, peuvent varier d'un point à l'autre) alors que la grandeur extensive est définie sur la globalité du système.

Considérons maintenant avec un exemple particulier que le rapport de deux variables extensives est une grandeur intensive. Pour cela, rappelons la loi des gaz parfaits.

P · V = N · k · T = n · R · T (001)

CHIMIE PHYSIQUE «L 303 »

1. Le "transfert-travail" W : Travail (mécanique) macroscopique ordonné effectué par une force sur une distance. Quand aucun transfert-travail (énergie) n'est opéré à l'échelle macroscopique, le système est dit "système sans travail".
2. Le "transfert-chaueur" Q : Énergie provenant de la variation du nombre de micro-états à l'échelle microscopique. Quand aucun transfert-chaueur (énergie) n'est opéré à l'échelle microscopique, le système est dit "système adiabatique".
3. Le "transfert de masse" M : Masse injectée dans de le système. Quand aucun transfert de masse n'est opéré, le système est dit "système fermé".

Définitions:

- D1. Un "système isolé" ne peut échanger ni travail, ni chaleur, ni masse avec le milieu extérieur.
 D2. Un "système ouvert" peut échanger du travail, de la chaleur et de la masse avec le milieu extérieur.
 D3. Un "système fermé" peut échanger du travail et de la chaleur mais pas de matière avec le milieu extérieur.

Remarques:

- R1. Certains systèmes voient le bilan des actions extérieures qui leurs sont appliquées nul. Ils sont alors dit "pseudo-isolés".
 R2. Nous parlons de "système homogène" si la nature de des constituants est égale en tout point, alors qu'il est un "système uniforme" ou "système isotrope" si ses caractéristiques sont égales en tout point.

X TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES

Une "transformation thermodynamique" est l'opération au cours de laquelle l'état du système se modifie en passant d'un état initial à un état final.

Nous en distinguons au moins de deux types:

1. La "transformation thermodynamique quasistatique" qui amène un système d'un état initial à un état final à travers une succession d'états qui sont exclusivement des états d'équilibre.
2. Les transformations où toutes les variables d'état changent simultanément appelées "transformations polytropiques".

Il est possible que certaines variables restent constantes lors d'une transformation thermodynamique, dans ce cas nous utilisons une dénomination bien spécifique:

| Symbole | Légende | Dénomination |
|---------|-----------------|----------------|
| P | pression | isobare |
| T | température | isotherme |
| V | volume | isochore |
| U | énergie interne | isoénergétique |
| S | entropie | isentropique |
| H | enthalpie | isenthalpique |
| Q | chaleur | adiabatique |
| G | enthalpie libre | extensive |

Tableau:02 - Dénomination des grandeurs constantes

CHIMIE PHYSIQUE « L 303 »

Nous pouvons calculer la concentration C (à ne pas confondre avec la notation de la capacité calorifique que nous verrons plus loin!), qui est donc une grandeur intensive, par le rapport de deux grandeurs extensives n, V :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (002)$$

Les variables d'état possèdent par ailleurs une propriété particulière : leurs variations ne dépendent pas de la nature de la transformation qui affecte le système mais uniquement de l'état final et initial du système à l'équilibre (ce qui est très utile en pratique...!). Il s'agit du concept d'intégrale de chemin que nous avons déjà traité en détails dans le chapitre de Mécanique Classique et de Calcul Différentiel et Intégral.

Citons les grandeurs extensives et intensives les plus courantes en thermodynamique:

| Symbole | Légende | Grandeur |
|---------|-----------------|-----------|
| P | pression | intensive |
| T | température | intensive |
| V | volume | extensive |
| U | énergie interne | extensive |
| S | entropie | extensive |
| H | enthalpie | extensive |
| F | énergie libre | extensive |
| G | enthalpie libre | extensive |

Tableau: 03 - Grandeurs extensives et intensives courantes

A l'opposée, le travail W et la chaleur Q ne sont pas des variables d'état car elles dépendent de la nature de la transformation. Néanmoins il existe des cas particuliers où la chaleur et le travail ne dépendent plus du chemin suivi lorsque les transformations s'effectuent soit à pression constante, soit à volume constant (nous verrons cela plus loin).

LES PHASES

Définition:

Un système dans lequel les différentes grandeurs intensives varient de façon continue constitue une "phase".

Nous pouvons donc considérer que toute grandeur intensive dépend des coordonnées du point envisagé : le système est constitué par une seule phase si la grandeur intensive est continue dans tout le système. C'est le cas des gaz, des liquides et de certains solides constituant des solutions solides.

Si la grandeur intensive présente une discontinuité (ou plusieurs), le système est dit "polyphasique". Cependant, si les grandeurs intensives ont même valeur en tout point du système, la phase est dite "phase uniforme" : le système a alors même température, pression, composition en chacun de ses points.

Pour un système homogène, il peut être commode de ramener les variables extensives à l'unité de masse. Nous parlons alors de "grandeurs massiques" (ou "spécifiques"), généralement notées en minuscules.

Nous utilisons si possible pour éviter toute confusion les règles de notation suivantes :

Toute grandeur non massique est représentée par une lettre latine majuscule

Toute grandeur massique (très utilisée en chimie!) est représentée par une lettre latine minuscule

Sinon, le cas contraire nous spécifierons de quel type de variable il s'agit.

Question que la thermodynamique chimique ?
Une partie de la chimie qui traite des modifications
d'énergie qui accompagnent les changements d'état
physique de substances et les réactions chimiques.

Système thermodynamique

Une portion limitée de l'univers à laquelle on applique les lois de la thermodynamique est nommée système thermodynamique.

La zone de l'univers qui entoure le système thermodynamique représente son entourage.

Un système thermodynamique peut échanger de la matière et de l'énergie avec son entourage. L'échange d'énergie peut se faire sous forme de travail ou de chaleur. Vers son entourage est compté négativement. Inversement, tout échange effectué depuis l'entourage vers le système thermodynamique est compté positivement.

- Il est important de savoir que :
- un système thermodynamique qui n'échange ni matière, ni énergie avec son entourage est appelé isolé;
 - un système thermodynamique qui n'échange pas de matière avec son entourage est appelé fermé;
 - un système thermodynamique qui échange de la matière et de l'énergie avec son entourage est appelé ouvert;
- Signalons que, dans la suite de ce chapitre, le terme générique de système thermodynamique portera sur deux catégories distinctes des systèmes thermodynamiques :
- système thermodynamique qui consiste en un seul composant. Selon le cas il sera représenté par un gaz parfait ou par une substance quelconque;
 - système thermodynamique qui consiste en un mélange réactionnel. Il sera appelé tout court, système réactionnel.

PROCESSUS THERMODYNAMIQUE

Les transformations physiques et chimiques auxquelles un système thermodynamique peut être soumis, portent le nom de processus thermodynamiques.

Il est important de noter que :

- un processus thermodynamique durant lequel le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur porte le nom de processus adiabatique (isentropie);
- un processus thermodynamique durant lequel le système échange de la chaleur avec le milieu extérieur porte le nom de processus non adiabatique;
- les processus non adiabatiques peuvent être classés en trois catégories :
 - processus isothermes ($T = c^t$);
 - processus isochores ($V = c^t$);
 - processus isobares ($P = c^t$);
- un processus thermodynamique qui se déroule infiniment lentement est dit réversible;
- un processus thermodynamique qui se déroule plus ou moins vite est dit irréversible (voir total);
- un processus thermodynamique qui se déroule sans intervention extérieure est dit spontané;
- tout processus thermodynamique spontané est irréversible.

VARIABLES THERMODYNAMIQUES

Tout nombre correspondant à une propriété macroscopique du système thermodynamique est nommé variable thermodynamique.

1. Variables thermodynamiques extensives

Les variables thermodynamiques obtenues en mesurant des propriétés qui se rapportent à l'intégralité du système thermodynamique, sont dites extensives.

La masse, m , le nombre de moles, n , le volume, V , l'enthalpie, H , l'entropie, l'énergie de Gibbs, G , constituent des exemples de variables extensives.

2. Variables thermodynamiques intensives

Les variables thermodynamiques qui prennent des valeurs bien déterminées en tout point du système thermodynamique sont dites intensives.

La température, T , la pression, P , en constituent des exemples.

3. Variables d'état

Les variables thermodynamiques qui permettent de définir l'état d'un système thermodynamique sont dites variables d'état.

Le volume, V , la pression, P , la température, T , l'énergie interne, U , l'enthalpie, l'entropie, S , l'énergie de Gibbs, G , représentent des exemples de variables d'état.

Fonctions d'état. Fonctions de transfert d'énergie

1. Équations d'état

Les relations analytiques qui s'établissent entre les variables d'état portent le nom d'équations d'état.

L'équation d'un mélange de gaz parfaits représente un exemple d'équation d'état :

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots)RT \quad (3.1)$$

2. Fonctions d'état

Les équations d'état sont représentées par des fonctions d'état.

Les fonctions d'état ne dépendent que de l'état final du système thermodynamique et non pas du chemin utilisé pour atteindre cet état. De ce fait, elles sont additives. À partir de l'équation d'état (3.1), on peut écrire des fonctions d'état telles :

$$P = f(n_1, n_2, T, V) \quad V = f(n_1, n_2, P, T) \quad T = f(n_1, n_2, P, V) \quad (3.2)$$

La pression, P , le volume, V , la température, T , l'énergie interne, U , l'enthalpie, H , l'entropie, S , l'énergie de Gibbs, G , constituent des exemples de fonctions d'état.

3. Fonctions de transfert d'énergie

Les fonctions de transfert d'énergie dépendent du chemin emprunté entre l'état initial et l'état final.

Le travail, w , et la chaleur, q , sont des fonctions de transfert d'énergie.

États de référence

1. État standard de référence d'une substance

Il correspond à son état physique le plus stable, évalué sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ atm}$ (101,3 kPa) et à une température, T , donnée. L'état standard d'un soluté est la solution 1 M de ce soluté.

2. Conditions standard physico-chimiques

Elles correspondent aux conditions d'évolution d'une réaction sous la pression de 1 atm et à une température, T , fixée mais pas définie. Les concentrations de solutés sont égales entre elles et égales à 1 M ($\text{pH} = 0$).

Cours N° 1

THERMODYNAMIQUE GÉNÉRALE

3. Conditions standard biologiques

Elles correspondent aux conditions d'évolution d'une réaction sous la pression de 1 atm et à une température, T, fixée mais pas définie. Les concentrations désignées, exceptées celles de H+(aq), sont égales entre elles et égales à 1 M. La concentration de H+(aq) = 10^-7M (pH = 7).

Remarques

Comme la température n'est pas définie, il existe autant de conditions standard que de valeurs de température. De manière générale : (1) dans les tables thermodynamiques, T = 25 °C, (H) dans des conditions standard biologiques, T = 37 °C.

En toute rigueur, une grandeur quelconque B, prise à l'état standard, doit être notée B°. La notation B° est toutefois admise actuellement.

Capacités calorifiques molaires, Cp et Cv

La capacité calorifique molaire d'une substance représente la quantité de chaleur qu'elle doit fournir à une mole de cette substance afin d'augmenter sa température d'un kelvin.

Lorsque la capacité calorifique molaire est évaluée sous pression constante, elle est appelée capacité calorifique molaire isobare. Symbolisée par Cp, son expression littérale s'écrit :

Cp = ΔH / ΔT (3.3)

Lorsque la capacité calorifique molaire est évaluée à volume constant, elle est appelée capacité calorifique molaire isochore. Symbolisée par Cv, son expression littérale s'écrit :

Cv = ΔU / ΔT (3.4)

Dans ces équations ΔH, ΔU, ΔT représentent respectivement la variation d'enthalpie, la variation d'énergie interne et la variation de température.

Les capacités calorifiques molaires s'expriment habituellement en J/molK (ou cal/molK).

Principes fondamentaux de la thermodynamique

1. Premier principe

Le premier principe de la thermodynamique stipule que : « au cours de n'importe quel processus thermodynamique, la quantité totale d'énergie reste constante ».

Autrement dit, l'énergie n'est ni créée, ni détruite, mais convertie d'une forme en

2. Deuxième principe

où, ΔU, w et q représentent respectivement, la variation d'énergie interne, le travail et la chaleur.

2. Deuxième principe

Selon Clausius, le deuxième principe de la thermodynamique stipule que : « à l'énergie totale constante et à volume constant, l'entropie totale garde une valeur constante, lors des processus réversibles, et augmente, lors des processus irréversibles ».

Par entropie totale, on sous-entend l'entropie du système thermodynamique à laquelle s'ajoute l'entropie, de son entourage.

D'un point de vue mathématique, le deuxième principe de la thermodynamique s'exprime comme suit :

ΔS_totale = ΔS_système + ΔS_entourage ≥ 0 (3.6)

Signalons que le deuxième principe de la thermodynamique fournit :

- un critère indicatif relatif à la possibilité et au sens d'évolution d'un processus thermodynamique ;
- si ΔS_totale > 0, le processus est spontané dans le sens indiqué ;
- si ΔS_totale < 0, le processus est spontané dans le sens opposé ;
un critère indicatif pour l'état d'équilibre : si ΔS_totale = 0, le système est à l'équilibre.

3. Troisième principe

Le troisième principe de la thermodynamique stipule que : « l'entropie d'une substance parfaitement cristalline est nulle au zéro absolu (0K) ».

Selon ce principe, il est possible d'établir une échelle de valeurs d'entropies molaires absolues.

D'un point de vue mathématique, le troisième principe de la thermodynamique s'écrit :

S(0K) = 0 (3.7)

