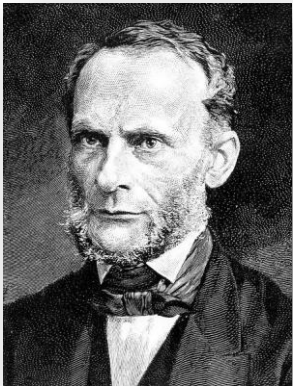
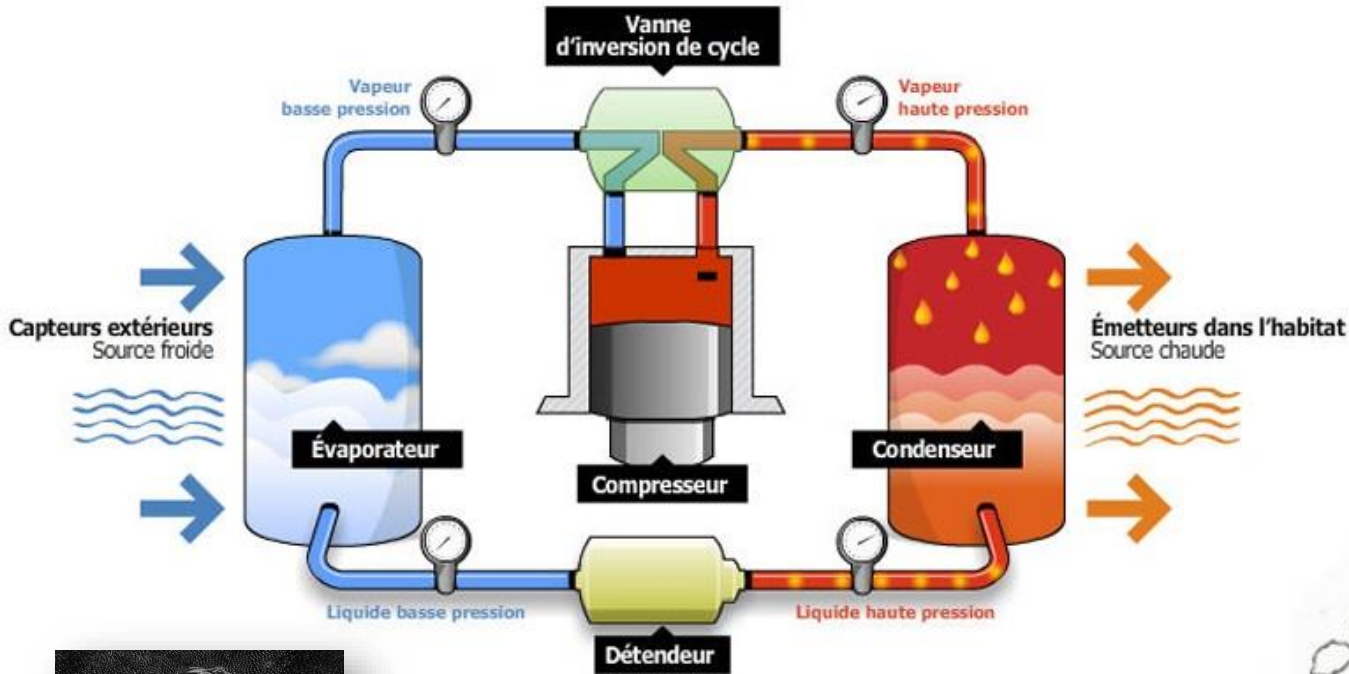


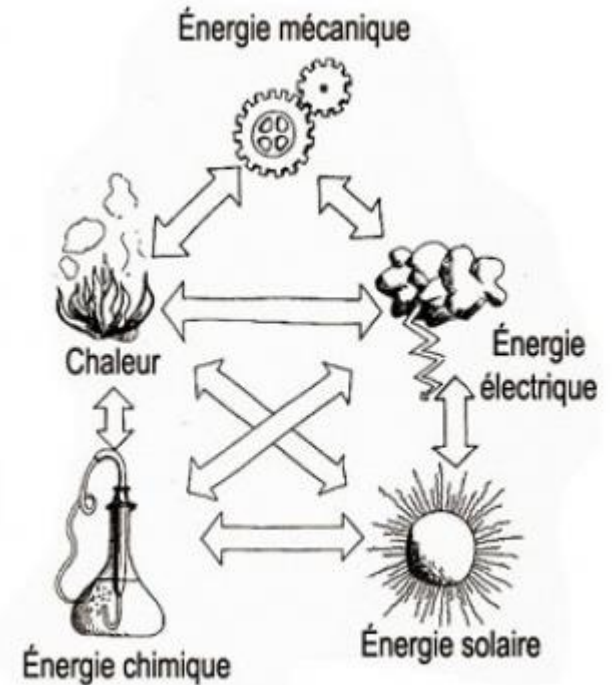
THERMODYNAMIQUE



Sadi Carnot



Rudolf Clausius



THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique physique constitue une branche fondamentale de la physique qui explore les principes régissant les **transformations d'énergie** au sein des systèmes physiques, les **phénomènes thermiques** et les **interactions énergétiques à l'échelle macroscopique**.

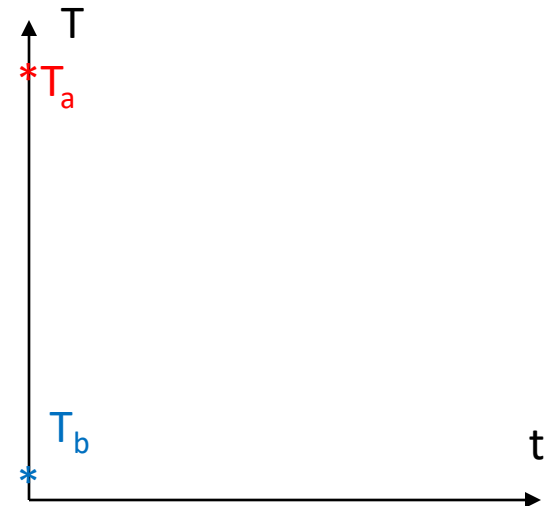
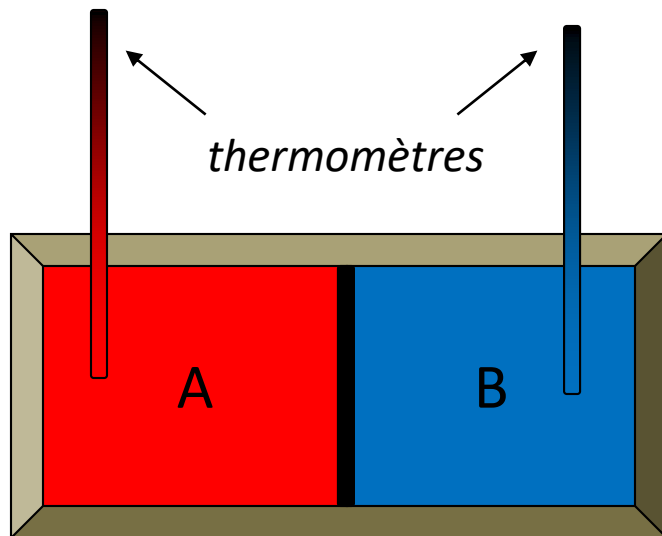
La thermodynamique repose sur deux grands piliers : les concepts de **l'énergie** et de **le désordre**. Elle s'attache à décrire et à comprendre les processus qui régissent le comportement des systèmes, que ce soit un gaz, un liquide, ou même un solide, à travers des changements d'état, des transferts de chaleur et des travaux mécaniques.

Le premier principe, souvent énoncé comme la conservation de l'énergie, affirme que l'énergie totale d'un système isolé reste constante. Le deuxième principe, lié à la notion du désordre, illustre ainsi la tendance naturelle des systèmes à évoluer vers des états de plus grande désordre.

Introduction

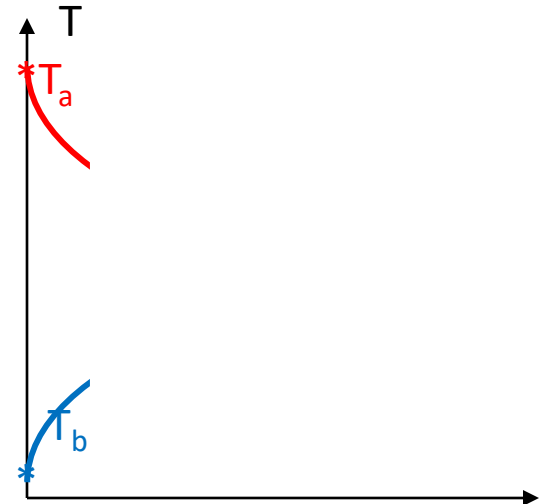
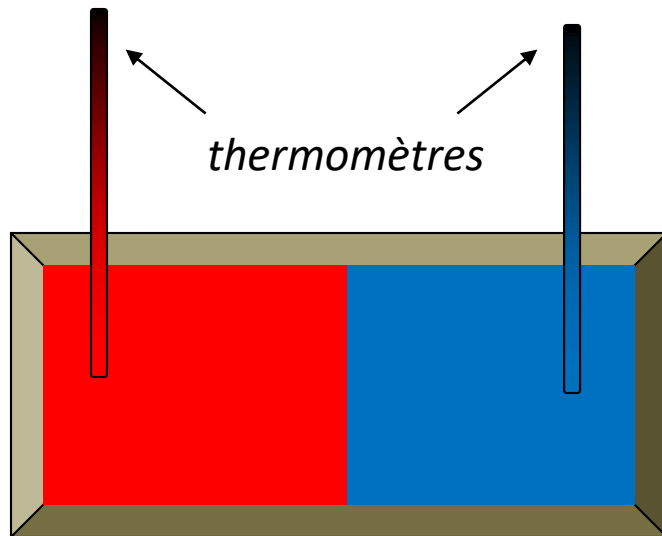
Soit un système en 2 parties (A et B) constituées d'un même corps pur (eau) de même masse mais de températures différentes.

Une paroi de séparation isolante permet de maintenir T_A et T_B .



Introduction

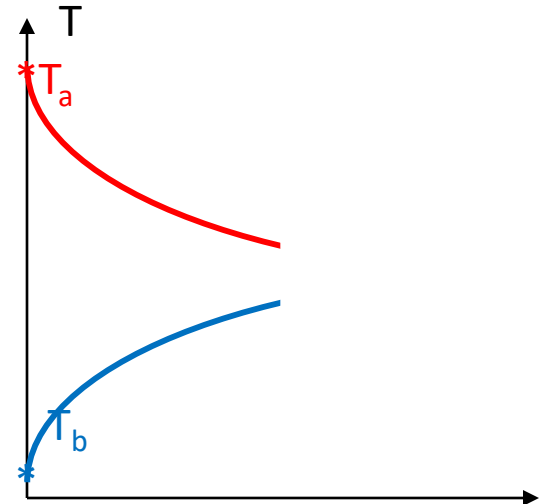
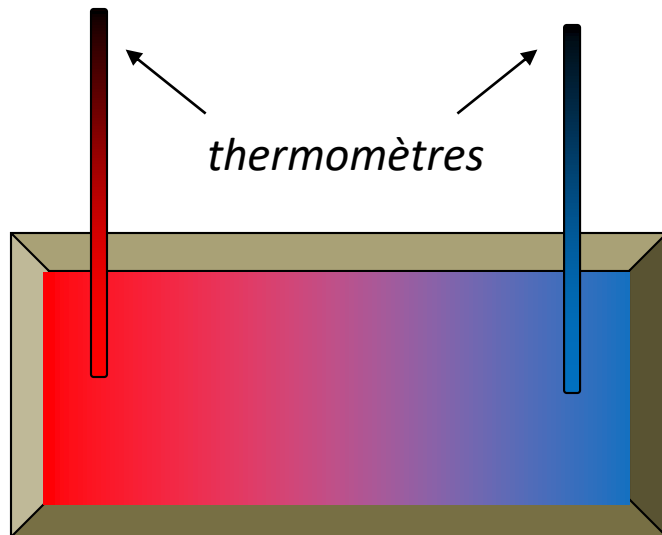
Lors du retrait de la paroi isolante, les températures commencent à évoluer.



T_A  et T_B 

Introduction

Au cours du temps, les températures évoluent jusqu'à atteindre...

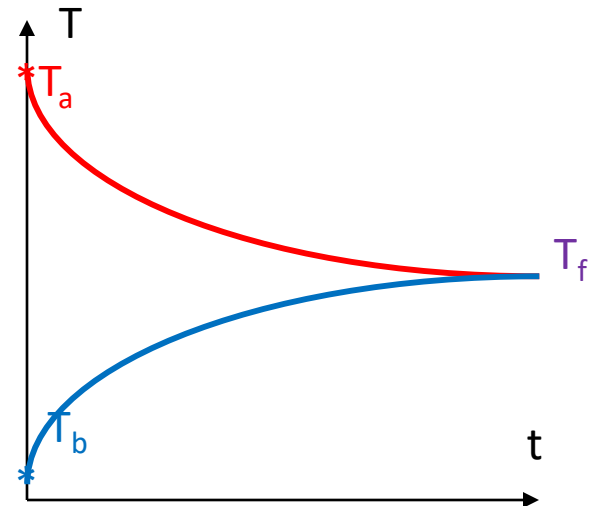
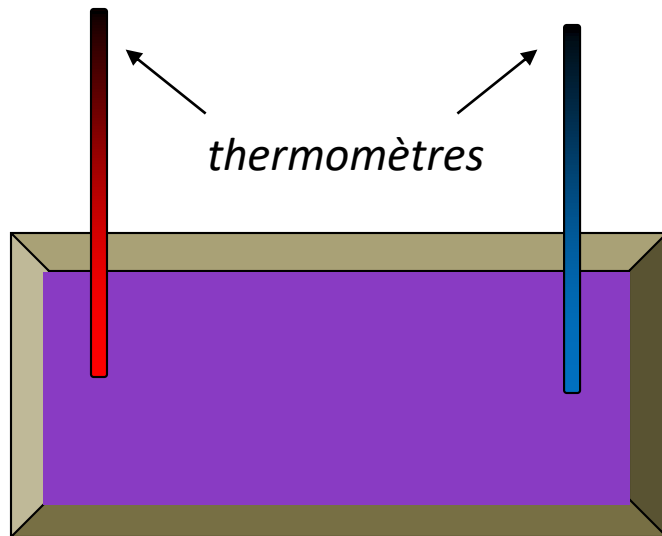


T_A  et T_B 

Introduction

... un **équilibre thermique** !

Après quelques temps, l'équilibre thermique s'installe, les températures deviennent stationnaires. Mais il est impossible de revenir en arrière...

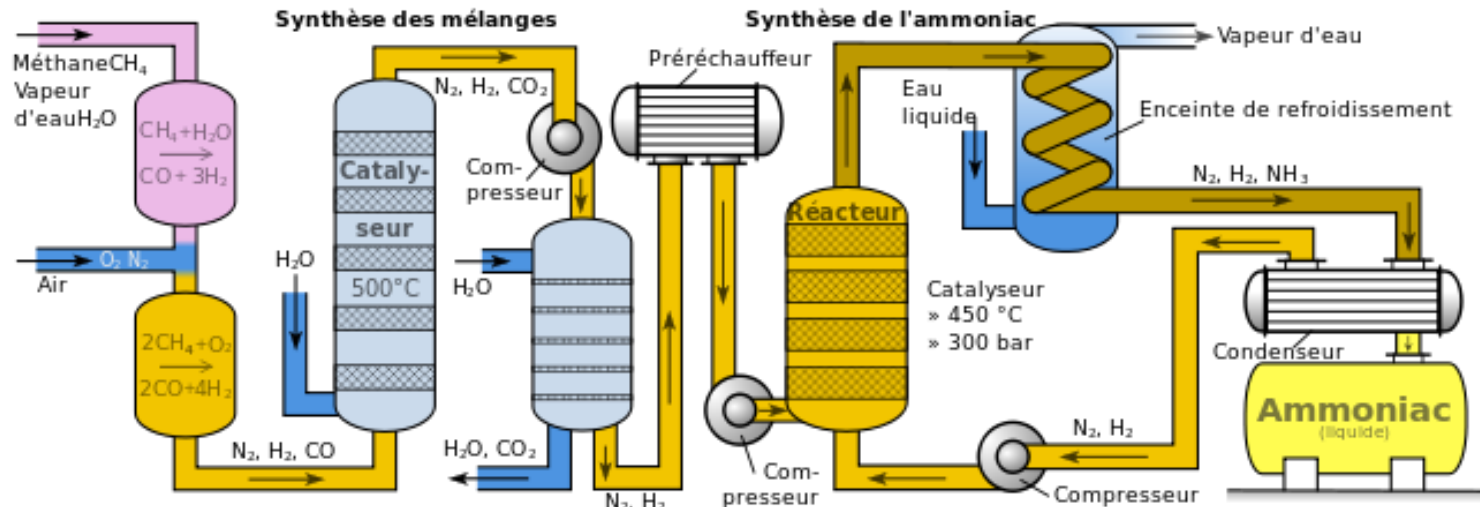
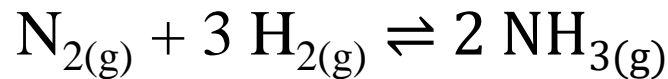


$$T_A = T_B = T_f$$

Introduction

En *thermochimie*, les applications tournent autour de la **transformation chimique** et s'accompagnent souvent d'échanges de chaleur, voire d'autres formes d'énergie (électrique, mécanique).

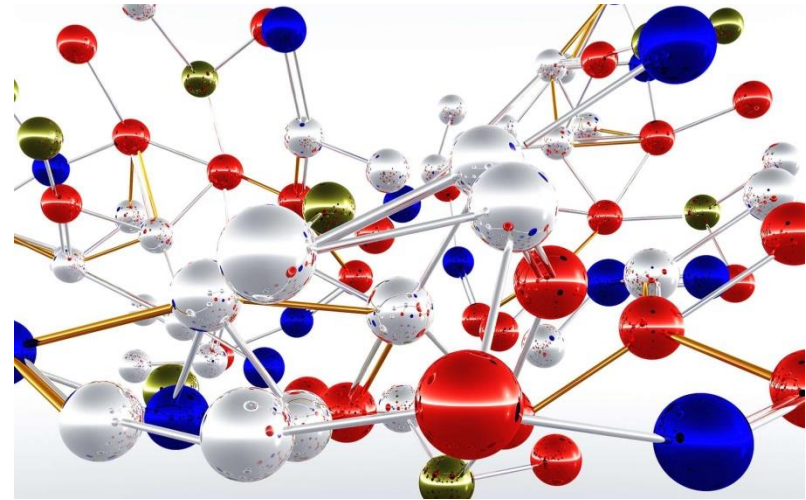
Synthèse de l'ammoniac (procédé Haber) :



Les variables d'état

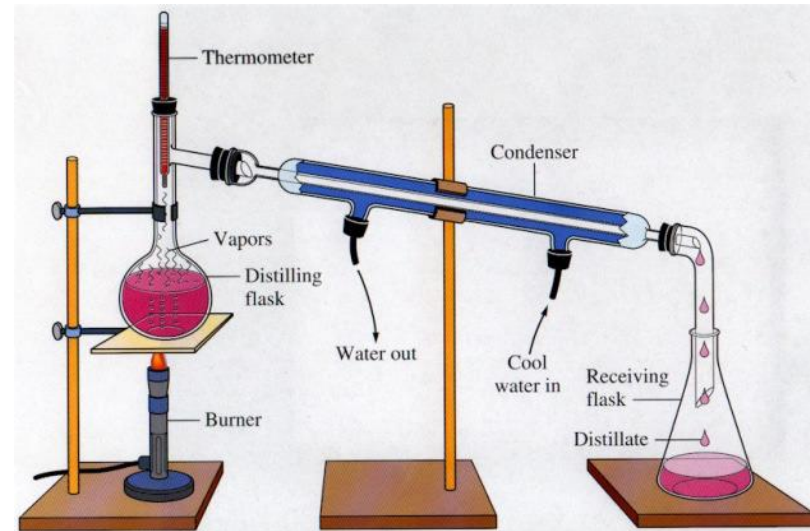
Aspect microscopique de la matière :

Réalité **non-observable** qui concerne l'organisation (liaisons) et le comportement des atomes et molécules.



Aspect macroscopique de la matière :

Réalité **observable** et donc mesurable. Elle caractérise les propriétés chimiques (réaction) et physiques de la matière (**T, P, V = variables d'état**).



Les variables d'état

Parmi ces variables, on en distingue deux types :

Variables d'état intensives : variables indépendantes de la quantité de matière servant à la définir. Elles possèdent la même valeur en tout point du système, quelle que soit sa taille. Elles ne se somment pas.

Exemples : température (T), pression (P), concentration (C_i), masse volumique (ρ), Potentiel redox (E), grandeurs molaires...

Variables d'état extensives : variables qui dépendent de la quantité de matière servant à la définir (proportionnelles). Elles se somment.

Exemples : masse (m), volume (V), le nombre de mole (n), la charge électrique (q), la quantité d'énergie...

Le système

Un **système physique** est une partie de l'Univers, choisie pour son analyse.

Il se caractérise par sa frontière (matérielle ou immatérielle) qui distingue ses constituants internes de son environnement externe ; s'il n'est pas isolé, le système physique peut interagir avec son environnement.



Description du système thermodynamique

Le système peut être défini de différentes façons :

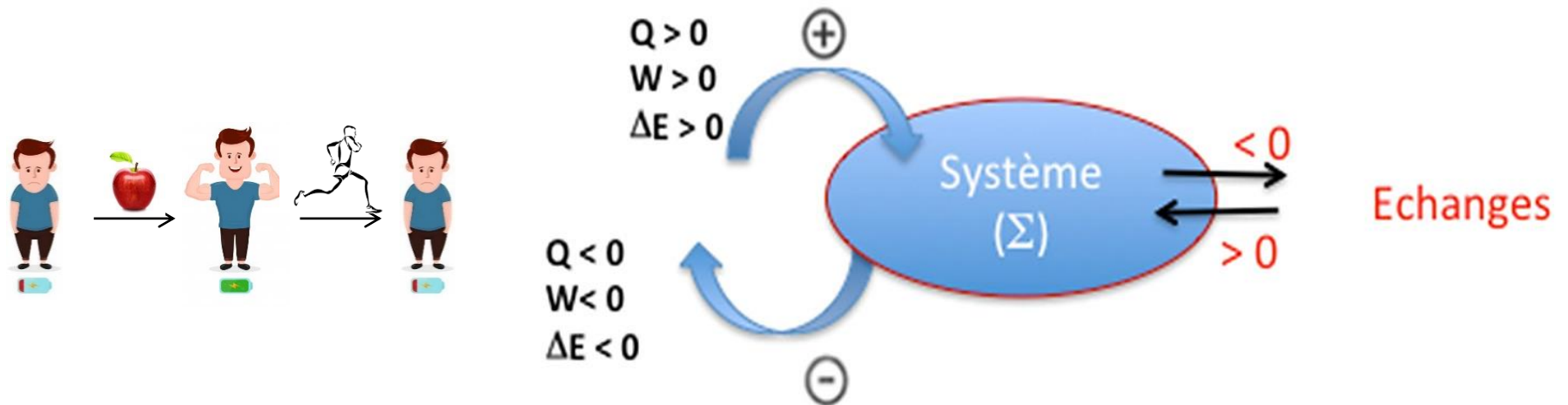
- Il est dit **ouvert** s'il peut échanger avec l'extérieur de la matière de l'énergie.
- Il est dit **fermé** s'il peut échanger avec l'extérieur uniquement de l'énergie (pas de matière).
- Il est dit **isolé** s'il n'échange ni chaleur ni énergie avec le milieu extérieur.
- Il est **adiabatique** s'il n'échange uniquement que du travail mais pas de chaleur (thermiquement isolé).

La transformation

Lorsque l'on change la valeur d'au moins une des variables d'état d'un système en équilibre, celui subit **une transformation** et atteint un nouvel état d'équilibre, caractérisé par de nouvelles valeurs des variables d'état.

Les échanges d'énergie sont de deux types :

- les échanges de **travail** (**W**)
- les échanges de **chaleur** (**Q**)



Description de la transformation

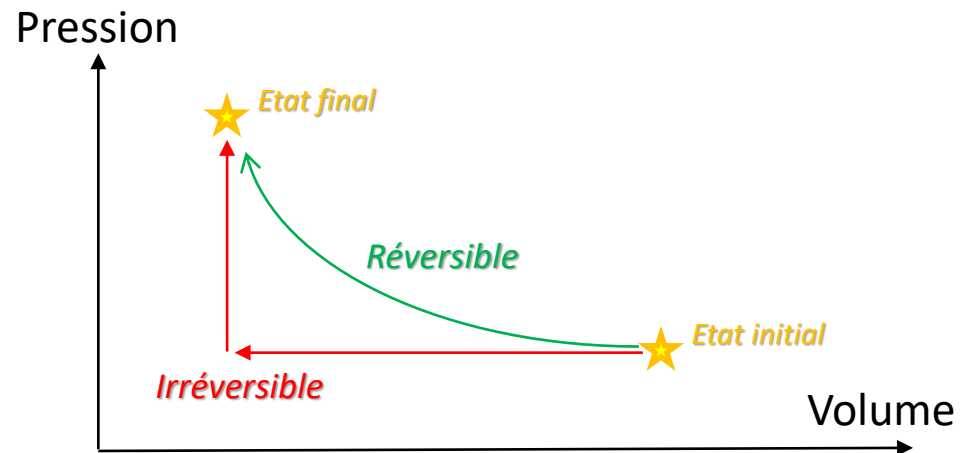
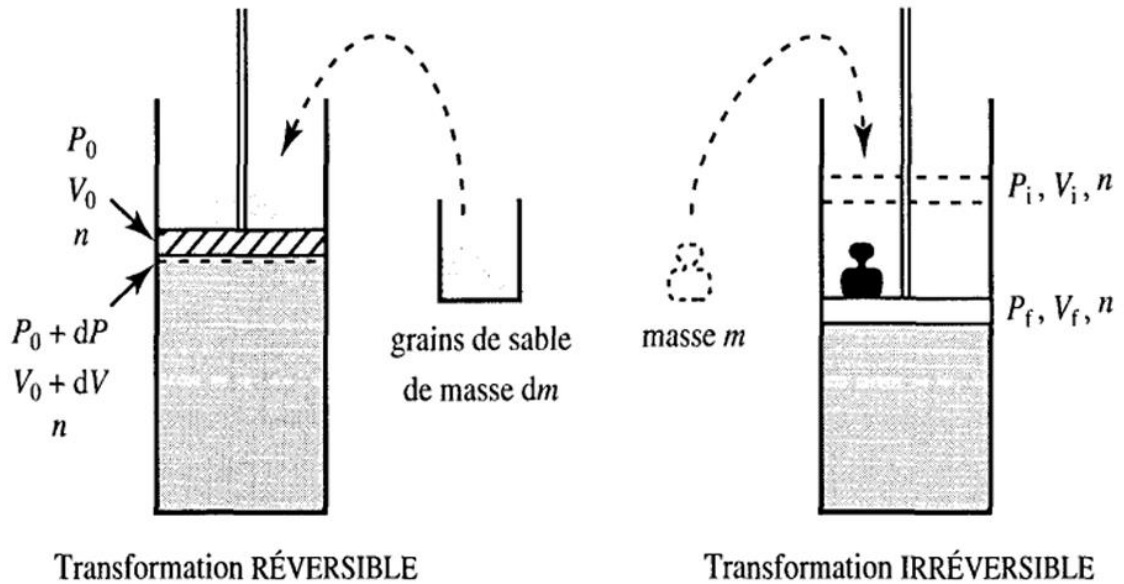
Selon les conditions de la transformation :

- **isobare** : pression constante ($P_i = P_f = P_t$)
- **monobare** : pression extérieure constante
($P_i = P_f = P_{\text{ext}}$ mais P_t quelconque)
- **isochore** : volume constant ($V_i = V_f = V_t$)
- **isotherme** : température constante ($T_i = T_f = T_t$)
- **monotherme** : température extérieure constante
($T_i = T_f = T_{\text{ext}}$ mais T_t quelconque)
- **adiabatique** : sans échange de chaleur entre le milieu extérieur et le système ($Q = 0$)

Les transformations réversibles / irréversibles

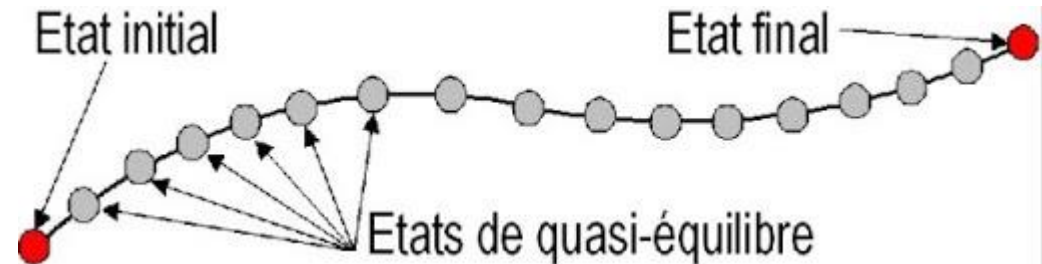
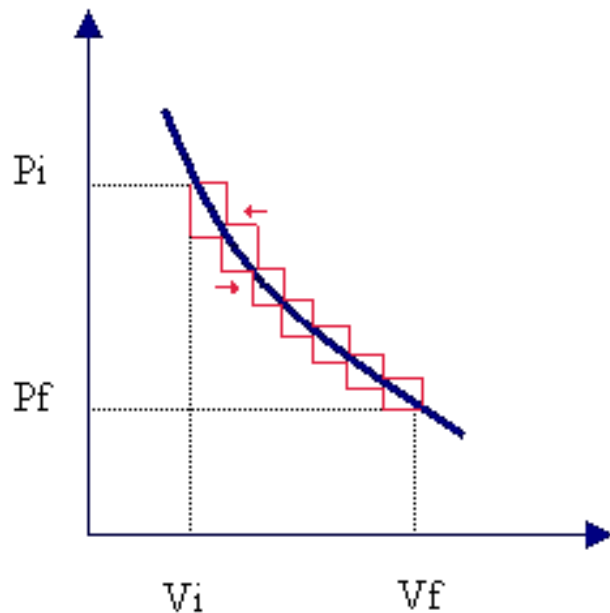
Une transformation **réversible** correspond à une opération idéale, difficile à réaliser en pratique.

Les transformations réelles (réalisables expérimentalement) sont **irréversibles**. On ne sait alors décrire que l'état initial et l'état final mais pas les états intermédiaires.



La transformation quasi-statique

On peut par exemple imposer infiniment lentement les perturbations au système de manière à ce qu'il évolue très lentement en étant à chaque instant infiniment proche d'un état d'équilibre. La transformation est alors dite **quasi-statique**.



Etat d'un système et variables d'état

La **thermodynamique** traite des échanges d'énergie entre le système et milieu extérieur en faisant des **bilans entre état initial et final**. Il faut donc que ces états soient connus d'un point de vue quantitatif.

Un **système** est défini par un ensemble de variables macroscopiques que l'on appelle **variables d'état** (puisqu'elles définissent l'état du système). Ce sont des quantités que l'on peut mesurer (observables) sur le système et qui sont ajustables expérimentalement.

La **pression** (P) et la **température** (T) sont les principales variables d'état en thermodynamique.

On utilise également: La masse (m), le volume (V), la concentration (C), la densité (d) ...

Composition d'un système physico-chimique

Soit un système physico-chimique constitué d'un mélange de corps purs A_1, A_2, A_3, \dots occupant un volume V dans une même phase (mélange homogène). La composition du système dans un état donné est décrite à l'aide de grandeurs physiques pertinentes :

- **Concentration molaire** : $C_i = \frac{n_i}{V}$
- **Fraction molaire** : $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$
- **Pression partielle** (*pour les gaz*) : $P_i = x_i \cdot P$

Remarques :

On a nécessairement $P = \sum_i P_i$.

P_i n'est pas mesurable, c'est la pression que l'on pourrait mesurer si le gaz était seul dans le même volume.

Equation d'état des gaz parfaits

Pour un gaz parfait :

$$P.V = n_{\text{gaz}}.R.T$$

Pour un mélange de gaz parfaits, la formule s'applique à l'un des gaz :

$$P_i.V = n_i.R.T$$

- P : pression du gaz en Pascal (Pa)
- V : volume occupé par le gaz en m³
- n : quantité de matière de gaz en mol
- R : constante des gaz parfaits = **8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹**
- T : température en Kelvin (K)

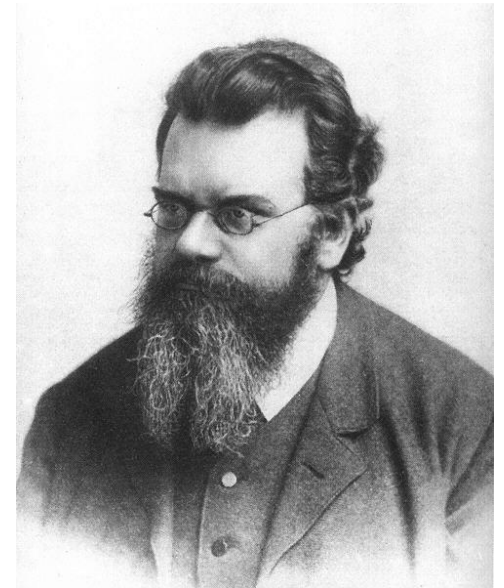
Cinétique des gaz

La température absolue est par définition une mesure de l'agitation thermique. L'énergie cinétique est définie comme $E_c = \frac{1}{2}mv^2$.

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, on suppose que la totalité de l'énergie est sous forme d'énergie cinétique des molécules (énergie thermique).

On pose par définition : $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$

Avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ($= R / N_A$)
(la constante de Boltzmann)



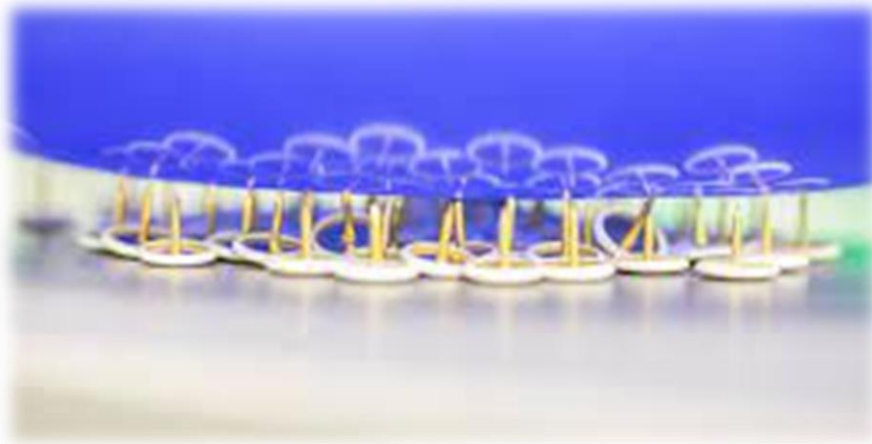
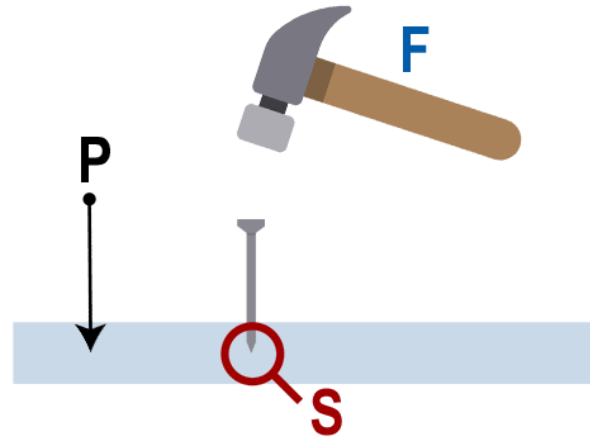
Expression de la pression

$$P = \frac{F}{S}$$

P = Pression

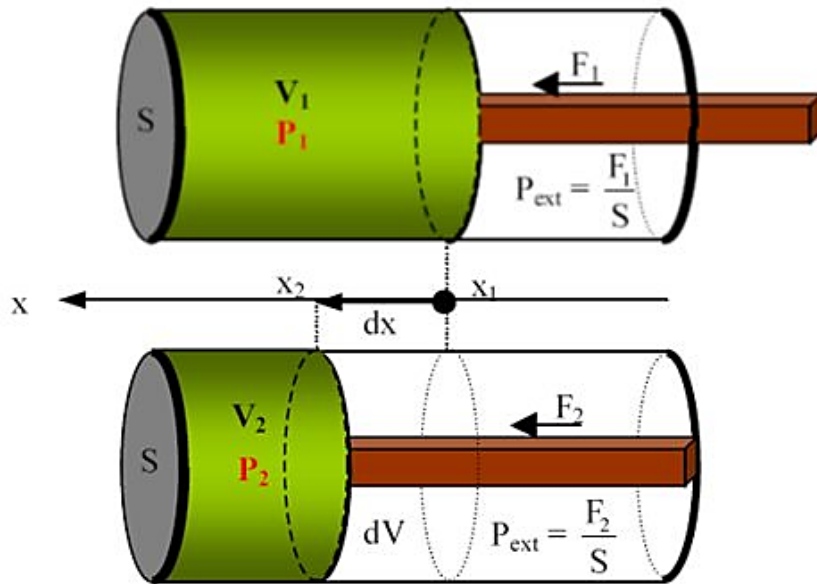
F = Force

S = Surface



Expression du travail des forces de pression

Énergie mécanique à fournir pour comprimer un gaz



Pression initiale du gaz

$$P_1 = P_{\text{ext}} = F_1/S$$

(P_{ext} pression atmosphérique par exemple)

Pression finale du gaz

$$P_2 = P_{\text{ext}} = F_2/S$$

(P_{ext} pression exercée par notre main)

$$W_{12} = \int_{x_1}^{x_2} F \cdot dx = \int_{x_1}^{x_2} P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot (-dV) = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

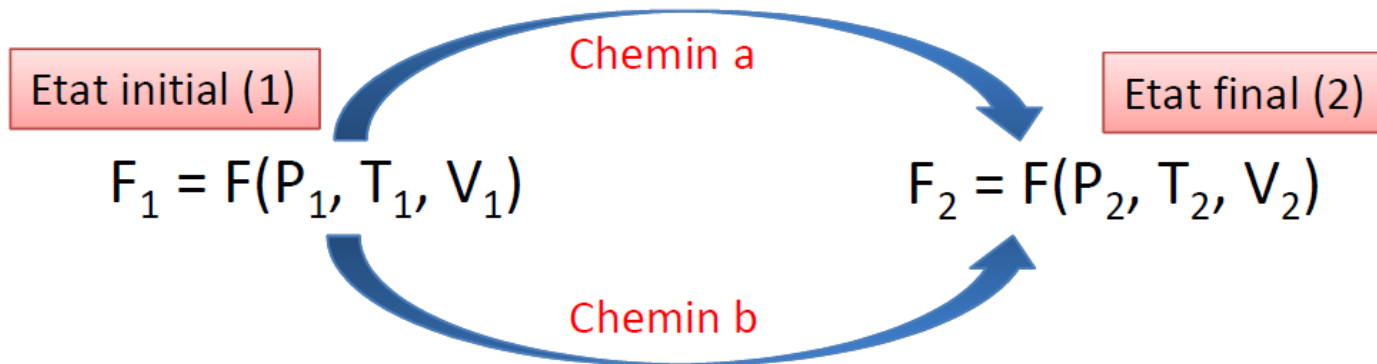
$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$$

Fonctions d'état

Une **fonction d'état** est une fonction extensive qui ne dépend que des variables d'état. Elle a une valeur définie pour chaque état du système, indépendamment de son état antérieur ou de son histoire.

Elle est donc **indépendante de la transformation subie** par le système pour arriver à cet état.

Au cours d'une transformation, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi : $\Delta F = F_2 - F_1$



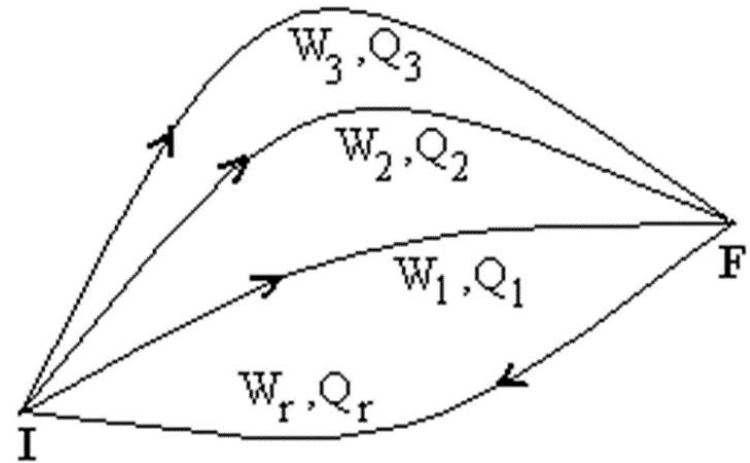
PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le Premier Principe de la thermodynamique énonce que:

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3 = \dots = \Delta U$$

$$\Delta U = U_F - U_I$$

$$\Delta U = W + Q = \text{cste}$$



U ne dépend que l'état du système ; sa variation sur un cycle est nulle. U s'appelle l'énergie interne.

Le premier principe de la thermodynamique exprime ainsi le fait qu'il n'y a **ni destruction ni création d'énergie mais transformation au cours d'échanges de travail et de chaleur.**

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

On peut également écrire ce principe sous forme *infinitésimale* :

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

Dans l'énergie échangée, il y a notamment le travail dû aux forces de pression. Celui-ci a une expression très simple en fonction de la pression extérieure appliquée au système :

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

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1)$$

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Transformation à volume constant ($V_1 = V_2$ et donc $W = 0$)

Lorsque le volume du système reste constant pendant la transformation, il n'y a pas de travail effectué : $\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV = 0$

$$dU = \delta W + \delta Q_V = \delta Q_V$$

$\Delta U = Q_V$ (*Energie calorifique échangée lors de la transformation à volume constant*)

Elle est égale à la variation d'énergie interne et, par conséquent, **ne dépend que de l'état initial et l'état final du système considéré.**

Capacités calorifiques molaires à volume constant C_V

Energie calorifique nécessaire pour élever, à volume constant, la température d'une mole d'un corps pur de 1 K.

Notée C_V , elle est fonction de la température.

Dans l'intervalle de température ($T_1 \rightarrow T_2$), l'énergie calorifique Q_V sera égale à :

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT \text{ d'où } C_V = \frac{dQ_V}{dT} \text{ (en } J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}\text{)}$$

Si C_V est considérée comme constante dans l'intervalle de température (T_1, T_2) on aura :

$$Q_V = C_V (T_2 - T_1)$$

Capacités calorifiques à volume constant C_V

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{d(\Delta U)}{dT} = \frac{dE_{c,tot}}{dT} \quad (\text{pour un gaz monoatomique dans un système isochore})$$

$$\text{Or : } E_c = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad (\text{pour une molécule de gaz monoatomique})$$

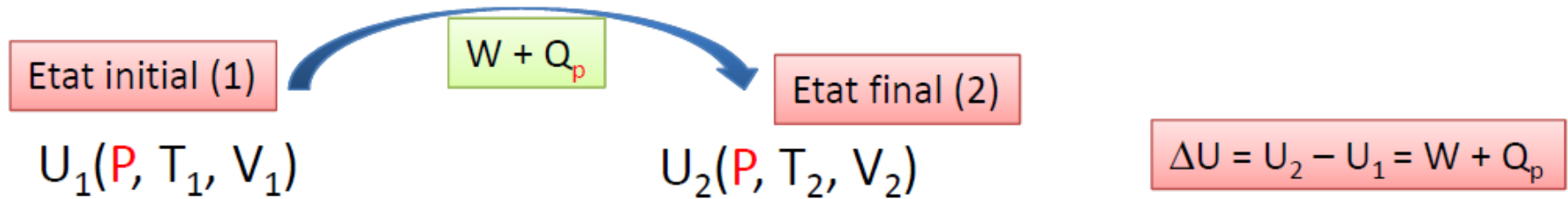
$$\text{Donc : } E_{c,tot} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A} RT \quad (\text{pour N molécules de gaz monoatomique})$$

$$\text{Donc : } \boxed{C_V = \frac{dE_{c,tot}}{dT} = \frac{3}{2} nR} \quad (\text{capacité calorifique NON molaire})$$

Selon les exercices, on peut exprimer les capacités calorifiques molaires (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$) ou massiques (en $J.kg^{-1}.K^{-1}$).

Transformation à pression constante - Fonction enthalpie

Soit une transformation thermomécanique effectuée à **pression constante**



$$\Delta U = -P.(V_2 - V_1) + Q_p = U_2 - U_1$$

D'où

$$Q_p = U_2 - U_1 + P.(V_2 - V_1) = (U_2 + P.V_2) - (U_1 + P.V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

(Energie calorifique échangée lors de la transformation à pression constante)

La fonction $H = U + PV$, symbolisée par H , est la fonction enthalpie.

L'enthalpie est une fonction d'état car U et PV étant des fonctions d'état, leur somme l'est également. L'enthalpie a la dimension d'une énergie.

Capacités calorifiques molaires à pression constante C_p

Energie calorifique nécessaire pour élever, à pression constante, la température d'une mole d'un corps pur de 1 K.

Notée C_p , elle est également fonction de la température.

Dans l'intervalle de température ($T_1 \rightarrow T_2$), l'énergie calorifique Q_p sera égale à :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \text{ d'où } C_p = \frac{dQ_p}{dT} \text{ (en } J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}\text{)}$$

Si C_p est considérée comme constante dans l'intervalle de température (T_1, T_2) on aura :

$$Q_p = C_p (T_2 - T_1)$$

Capacités calorifiques à pression constante C_P

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{d(E_{c,tot} + PV)}{dT} \quad (\Delta U = E_{c,tot} \text{ pour un gaz monoatomique})$$

$$C_P = \frac{dE_{c,tot}}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} = \frac{d\left(\frac{3}{2}nRT\right)}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT}$$

$$C_P = \frac{5}{2}nR$$

Capacité calorifique (non molaire) à pression constante d'un gaz monoatomique constitué de N molécules.

Relation entre ΔH et ΔU / Q_p et Q_v

La mesure d'une **chaleur de réaction** peut permettre de déterminer la **variation d'énergie interne relative** à cette transformation et, inversement, le calcul de la variation d'énergie interne d'un système, pour une transformation donnée, peut permettre d'atteindre le ΔH correspondant.

$$H = U + P.V \quad \Leftrightarrow \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(P.V) \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta(n.R.T)}$$

Or : $\Delta U = Q_v$ et $\Delta H = Q_p$

D'où : $\boxed{Q_p = Q_v + \Delta(n.R.T)}$

Loi des gaz parfaits

Variation des chaleurs de réaction en fonction de la température

Calcul de la variation d'enthalpie d'un corps pur

$$dH = n.C_p.dT = m.C_{pm}.dT$$

capacité thermique molaire

capacité thermique massique

Exemple :

Sachant que la capacité thermique massique de l'eau liquide vaut $4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, quelle quantité d'énergie faut-il, à pression constante, pour élever de 25°C la température de 400 g d'eau liquide à 20°C ?

Variation des chaleurs de réaction en fonction de la température

Exemple :

Sachant que la capacité thermique massique de l'eau liquide vaut $4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, quelle quantité d'énergie faut-il, à pression constante, pour élever de 25°C la température de 400 g d'eau liquide à 20°C ?

$P = \text{constante}$ donc $Q_p = \Delta H$; on peut donc écrire $dH = m.C_{pm}.dT$

$$\text{Donc : } \Delta H = \int_{273,15+20}^{273,15+45} 400 \times 4,18. dT = 400 \times 4,18 \times 25$$

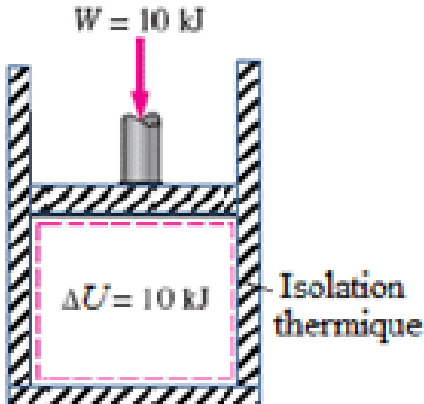
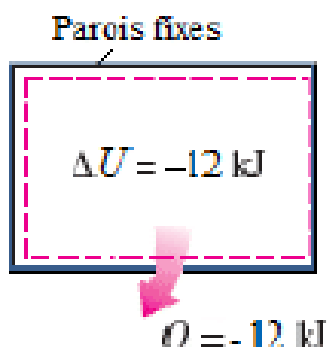
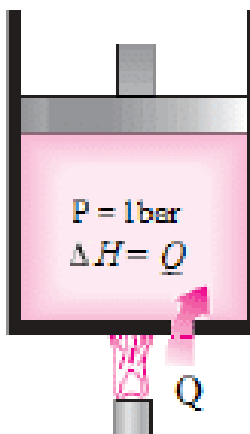
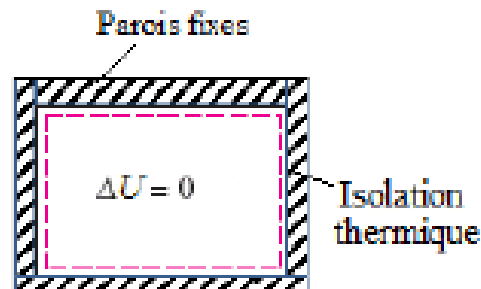
$$\Delta H = 41800 \text{ J}$$

$$\Delta H = 41,8 \text{ kJ}$$

Remarque : une calorie correspond à $4,18 \text{ J}$

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

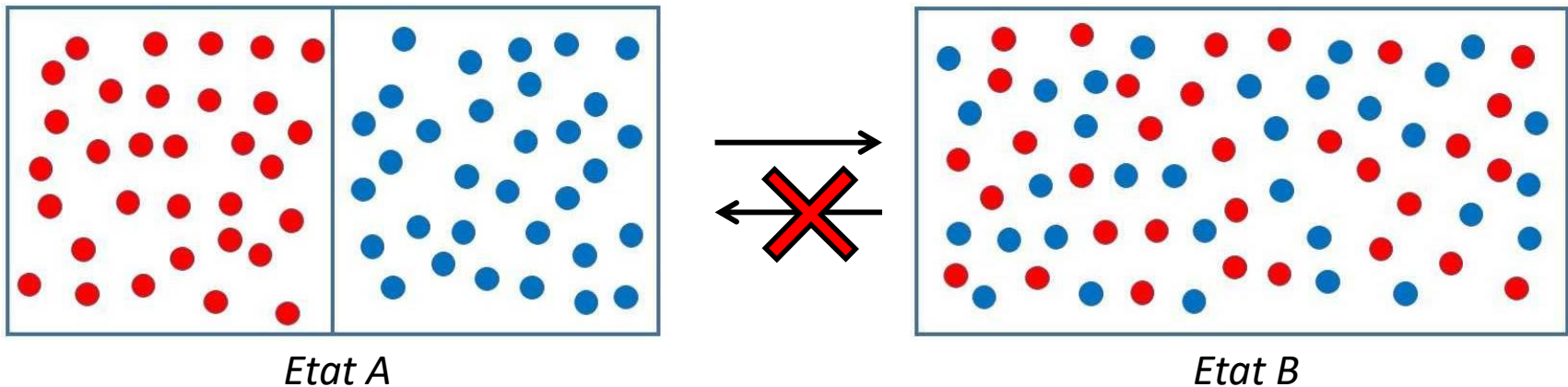
bilan

(a) Transformation adiabatique	(b) Transformation isochore	(c) Transformation isobare	(d) Système isolé
 <p>$W = 10 \text{ kJ}$</p> <p>$\Delta U = 10 \text{ kJ}$</p> <p>Isolation thermique</p>	 <p>Parois fixes</p> <p>$\Delta U = -12 \text{ kJ}$</p> <p>$Q = -12 \text{ kJ}$</p>	 <p>$P = 1 \text{ bar}$</p> <p>$\Delta H = Q$</p> <p>Q</p>	 <p>Parois fixes</p> <p>$\Delta U = 0$</p> <p>Isolation thermique</p>

L'entropie et le second principe de la thermodynamique

Mise en évidence de l'entropie

Lorsque l'on met en communication deux récipients contenant chacun un gaz différent, le mélange des deux gaz est spontané.



D'après le premier principe, la transformation $B \rightarrow A$ est possible, mais en réalité on n'observe jamais la séparation de ces deux gaz **sans intervention extérieure**.

Le signe de la variation d'enthalpie ΔH ou de l'énergie interne ΔU associée à une transformation donnée **ne constitue pas à lui seul un critère d'évolution spontanée**.

L'entropie et le second principe de la thermodynamique

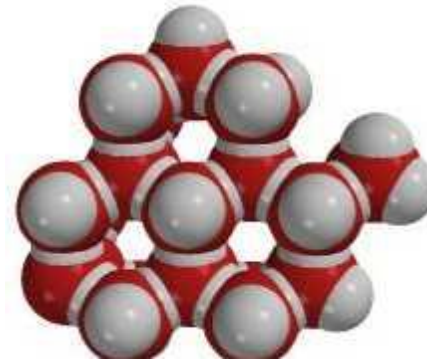
Le premier principe de la thermodynamique est donc insuffisant, il nous faut introduire le **deuxième principe de la thermodynamique**.

Notion d'entropie

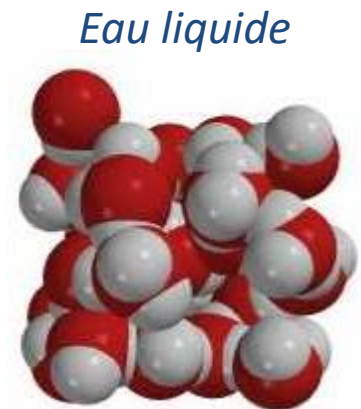
En plus du facteur énergétique, il existe un second facteur, c'est **l'état de désordre du système avant et après la transformation**.



La fonte de la glace dans une pièce chaude est un exemple **d'augmentation d'entropie** décrit en 1862 par **Rudolf Clausius** comme une augmentation du désordre dans les molécules d'eau.



Eau glace



L'entropie et le second principe de la thermodynamique



Cette transformation s'accompagne d'une augmentation du "désordre". Dans le solide, les molécules de H_2O sont rangées dans un réseau régulier. Dans le liquide, les molécules de H_2O sont totalement dissociées et désorganisées. Donc **le désordre augmente pendant la transformation.**

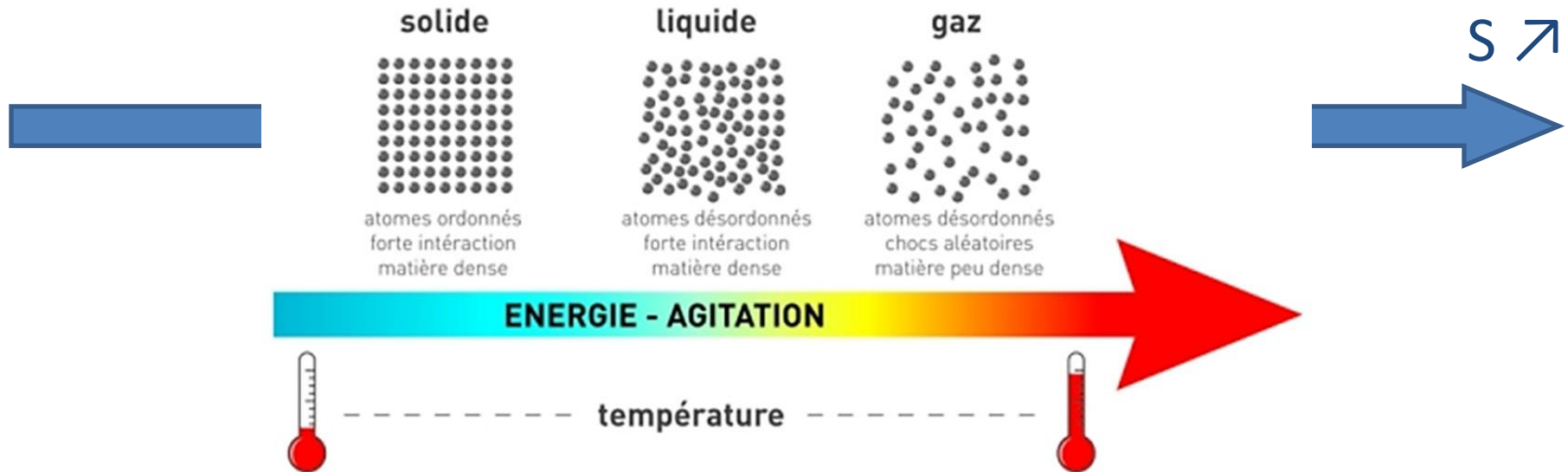
Pour cette réaction, le facteur désordre devient prédominant sur le facteur énergétique.

La quantité de désordre d'un système peut être quantifiée par une grandeur thermodynamique appelée entropie notée S .

L'entropie et le second principe de la thermodynamique

Interprétation statistique de l'entropie

Lorsque la température augmente, le désordre augmente.

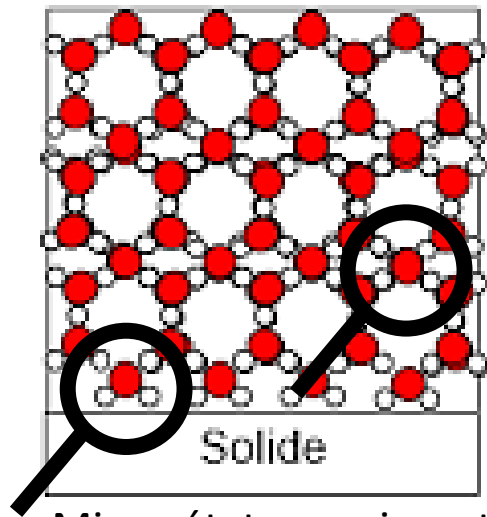


Plus le **nombre d'états microscopiques est élevé**, plus le **désordre du système est élevé** et **plus la probabilité d'existence de cet état est élevée**.

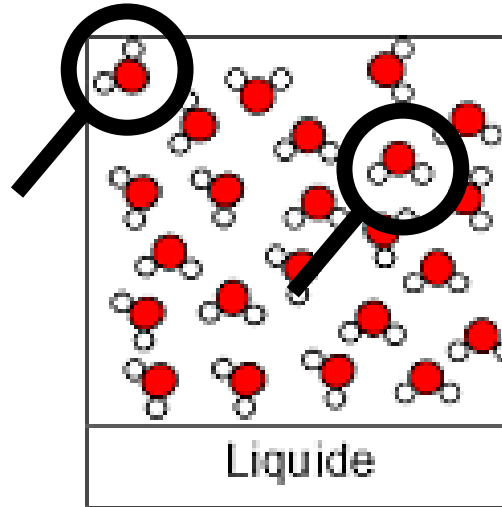
Le système évolue d'un état initial vers un état final parce que **l'état final est plus probable**.

L'entropie et le second principe de la thermodynamique

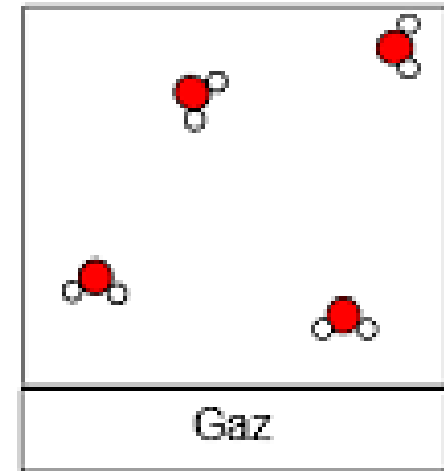
Interprétation statistique de l'entropie : micro-états



Micro-états quasiment
tous identiques (Ω faible)



Micro-états nombreux
(Ω plus élevé)



Micro-états très nombreux
(Ω très élevé)

Boltzmann a défini l'entropie S (en $J.K^{-1}$) d'un point de vue statistique comme :

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega)$$

Enoncé du second principe de la thermodynamique

Tout système thermodynamique peut être caractérisé par une **fonction d'état extensive appelée entropie et notée S** (Clausius, 1854).

Lors de l'évolution (transformation) d'un système isolé, **l'entropie de ce système ne peut pas diminuer. Soit il y a création d'entropie, soit il n'y a pas de création d'entropie mais il n'y a jamais destruction d'entropie.**

Si le système est isolé, le deuxième principe prévoit que la variation s'écrit dS et ne peut que croître contrairement à l'énergie :

$$dS \geq 0$$

(cette inégalité va donner le sens d'évolution des systèmes)

L'entropie est une fonction d'état, c'est-à-dire qu'*a priori*, il est possible de calculer la valeur de l'entropie du système pour n'importe quel état d'équilibre.

Echanges et variation d'entropie

On peut montrer qu'au cours d'une transformation infinitésimale à la température T , dans le cas du système fermé, la variation dS d'entropie se fait de la manière suivante :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \text{ avec } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$$

Avec : $\delta S_e =$ entropie échangée et $\delta S_c =$ entropie créée

Le symbole δ signifie que, contrairement à l'entropie dS , l'entropie échangée et l'entropie créée ne sont pas des fonctions d'état, **elles dépendent donc de la transformation**. La forme δQ n'est pas une différentielle exacte, a été rendue intégrable en divisant par la température.

Dimension de dS : $J.K^{-1}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$ pour une entropie molaire).

Echanges et variation d'entropie

Pour un système isolé, le transfert thermique est nul et l'on obtient donc :

$$\delta S_c \geq 0$$

Ainsi, au cours d'une transformation, l'entropie créée est toujours positive ou nulle.

$$\Delta S \geq 0 \begin{cases} \Delta S > 0 \text{ adiabatique irréversible} \\ \Delta S = 0 \text{ adiabatique réversible} \end{cases}$$

Une transformation est dite réversible s'il est possible de la faire en sens inverse en faisant passer le système à l'aller et au retour exactement par les mêmes états. Ces transformations sont infiniment lentes, le système est toujours dans un état d'équilibre.

Une **transformation est réversible** si **l'entropie créée** au cours de la transformation est **nulle**.

Troisième principe de la thermodynamique

Le **troisième principe de la thermodynamique** n'introduit pas une nouvelle grandeur comme le premier principe introduit l'énergie interne U et le deuxième l'entropie S , mais il permet de déterminer les valeurs de S (entropies dites "absolues").

Énoncé : « L'entropie d'un cristal parfait à 0 Kelvin est nulle. »

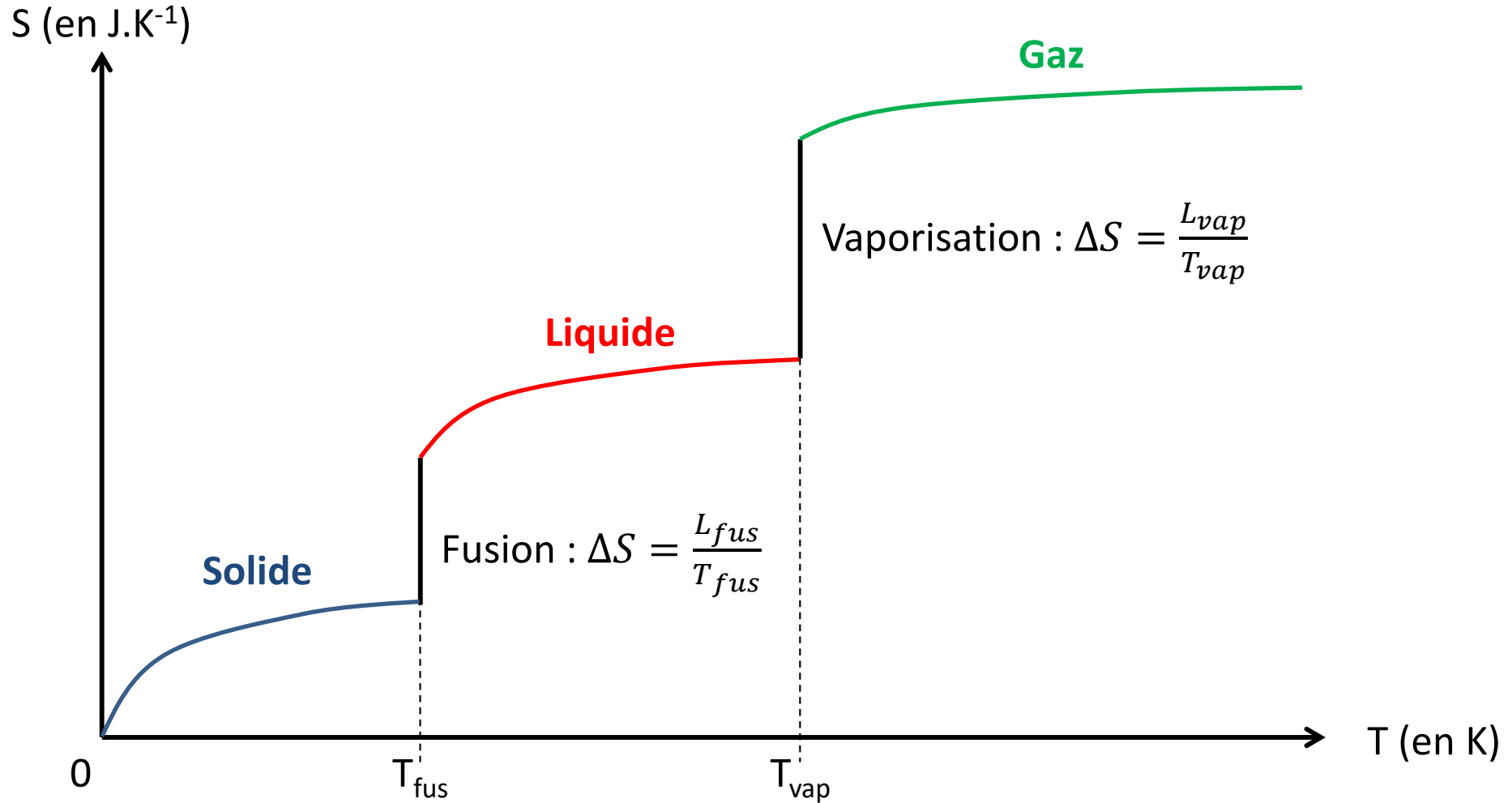
L'entropie absolue d'un système dans un certain état A peut alors être déterminée en calculant :

$$S_A = \int_{T=0}^{T_A} \frac{\delta Q}{T}$$

Chemin réversible allant du zéro absolu jusqu'à l'état A considéré

La condition « d'équilibre » est essentielle. Sinon, le système, isolé, n'a pas son entropie maximum. Il faut bien noter que l'entropie d'un système ne tend vers zéro que si le système est en équilibre thermodynamique au zéro absolu.

Variation de l'entropie d'un corps pur en fonction de la température



Identités thermodynamiques des fonctions d'état

On définit les identités thermodynamiques comme :

$$dU = \delta Q + \delta W$$
$$**dU = T \cdot dS - P \cdot dV**$$

Donc l'énergie interne U s'écrit comme une fonction d'état :

$$U = f(S, V)$$

$$dH = d(U + P \cdot V) = dU + d(P \cdot V)$$
$$dH = T \cdot dS - \cancel{P \cdot dV} + (\cancel{P \cdot dV} + V \cdot dP)$$
$$**dH = T \cdot dS + V \cdot dP**$$

Donc l'enthalpie H s'écrit comme une fonction d'état :

$$H = f(S, P)$$