



A11 - Rappels de thermodynamique



- Énoncer le premier principe de la thermodynamique.
- Justifier l'intérêt de la fonction d'état enthalpie dans l'étude des transformations chimiques.

1. Description d'un système thermodynamique

1) SYSTEME ET MILIEU EXTERIEUR

Quelques définitions importantes à rappeler :

- **Système** : ensemble de corps délimités par une surface fermée, que celle-ci soit matérielle ou fictive.
- **Milieu extérieur** : tout ce qui n'est pas contenu dans le système.
- **Univers** : ensemble constitué par le système étudié et le milieu extérieur.

À travers la surface fermée qui le délimite, le système peut échanger avec le milieu extérieur de la matière et de l'énergie. La nature du système peut être précisée selon les transferts observés entre le système et le milieu extérieur :

Système ouvert	Échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.
Système fermé	Échange exclusif d'énergie avec le milieu extérieur.
Système isolé	Aucun échange (ni matière, ni énergie) avec le milieu extérieur.

Par construction, l'Univers est un système isolé.

Exemples :

- Le **système** { pot de confiture } stocké dans un réfrigérateur a pour milieu extérieur le réfrigérateur. Le système échange avec le réfrigérateur de l'énergie sous la forme d'un transfert thermique, mais pas de matière : c'est un système fermé.
- Lors d'une expérience de calorimétrie, en première approximation, le système { contenu du calorimètre + calorimètre } est réputé n'échanger avec le laboratoire (milieu extérieur) ni énergie, ni matière : c'est un système isolé.

2) GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE DESCRIPTION DU SYSTEME

a) Variables d'état d'un système

L'état d'un système est totalement déterminé par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs *macroscopiques* mesurables expérimentalement, appelées variables ou paramètres d'état. Une variable d'état sera dite :

- **extensive** si elle est **proportionnelle à la quantité de matière**. Les grandeurs extensives sont **additives**.
- **intensive** si elle est définie localement et indépendante de la quantité de matière du système. Les grandeurs intensives ne sont pas additives.

Notons que le **rapport de deux grandeurs extensives constitue une grandeur intensive**.

Illustration du caractère extensif de la masse :

- **Proportionnalité à la quantité de matière** : soit un système constitué d'un kilogramme d'eau. Si on double la quantité de matière d'eau, la masse du système comme son volume sont multipliés par 2.
- **Additivité** : Si on rassemble un kilogramme d'eau et une casserole, la masse du système {eau+casserole} est bien la somme des masses de l'eau et de la casserole.

Pour la description d'un état d'équilibre, on privilégie les grandeurs intensives. En effet, lors de l'ébullition de l'eau pure, que l'on fasse bouillir 1L ou 2L d'eau, la température de l'équilibre liquide-vapeur est toujours de 100 °C sous une pression de 1 bar.

Exemples :

Masse, Volume	Extensives car proportionnelles à la quantité de matière
Température, Pression	Intensives car définies localement
Masse volumique	Intensives car formées par quotient de deux grandeurs extensives. Elles sont dès lors définies localement.
Concentration en quantité de matière	

b) Équation d'état

Les variables d'état d'un système sont liées entre elles par une relation appelée équation d'état. Par exemple, pour un fluide homogène, l'équation d'état est de la forme $f(P,T,V) = 0$.

Modèle du gaz parfait :

- *Hypothèses* : molécules du gaz supposées sans volume propre et sans interaction entre elles
- *Équation d'état* :

$$\begin{array}{ccccccc} & & P & V & = & n & R & T \\ & \nearrow & \uparrow & & & \uparrow & & \nwarrow \\ Pa & & m^3 & & & mol & & K \end{array}$$

avec $R = \text{constante des gaz parfaits} = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- *Domaine de validité* : la pression du gaz doit être faible.

c) Fonction d'état

Une fonction d'état est une fonction qui s'exprime en fonction des variables d'état. Sa valeur dépend de l'état du système. Elle est connue si l'état du système est connu.

La variation ΔZ d'une fonction d'état Z entre un état « 1 » et un état « 2 » ne dépend que de ces deux états et non de la façon dont le système a évolué de l'un vers l'autre.



La **variation** d'une fonction d'état est **indépendante du chemin suivi**.

Ceci se traduit mathématiquement par le fait que la variation élémentaire dZ d'une fonction d'état Z est telle que :

$$\Delta Z = \int_1^2 dZ = Z_2 - Z_1 \quad \text{pour } Z \text{ fonction d'état du système évoluant entre les états 1 et 2}$$



Attention ! On entend trop d'étudiants dire « une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi » ce qui est absurde. La valeur prise par une fonction d'état dépend... de l'état du système. Par conséquent, lors d'une transformation entre un état 1 et un état 2, les états intermédiaires adoptés par le système dépendent du chemin suivi ! Par conséquent, les valeurs prises par la fonction d'état ne sont pas les mêmes sur les différents chemins entre les états 1 et 2. En revanche, la variation de la fonction d'état lors de la transformation entre les états 1 et 2 ne dépend que de ces deux états et, par conséquent, pas du tout de ce qui s'est passé entre eux.

3) PHASE D'UN SYSTEME

Une phase est une région de l'espace où toutes les **grandeurs intensives** sont des fonctions **continues** des coordonnées d'espace.

Une phase est dite **uniforme** si toutes les grandeurs intensives ont **même valeur en tout point** de celle-ci.

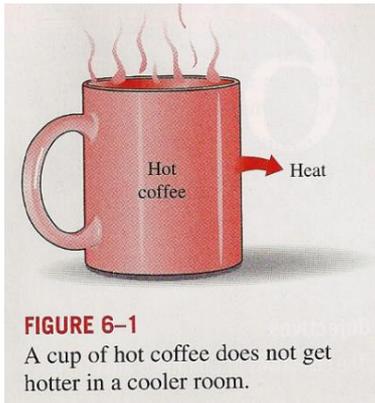
Un système est dit **homogène** s'il est constitué d'une **seule phase uniforme**. Il est dit hétérogène dans le cas contraire (système polyphasé ou système monophasé non uniforme).

4) ÉTAT D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTEME

Un système est dit à l'équilibre thermodynamique :

- si l'ensemble de ses **variables d'état n'évoluent pas durant la durée de l'observation**,
- et s'il n'est l'objet d'**aucun échange (énergie ou matière) avec le milieu extérieur** ce qui suppose :
 - un **équilibre mécanique** (les éventuelles parois mobiles ne bougent plus, elles sont soumises à des forces qui se compensent)
 - un **équilibre thermique** (la température du système est la même que celle du milieu extérieur si les parois du système sont perméables aux transferts thermiques)
 - un **équilibre physico-chimique** : pas d'évolution de quantités de matière.

Exemple :



Système étudié : { tasse + café }

Le milieu extérieur comprend donc la table et l'air environnant.

Le système est ouvert (il peut y avoir évaporation d'eau vers l'air ainsi que des échanges d'énergie si la température de la tasse et du café ne sont pas les mêmes que celle de l'air).

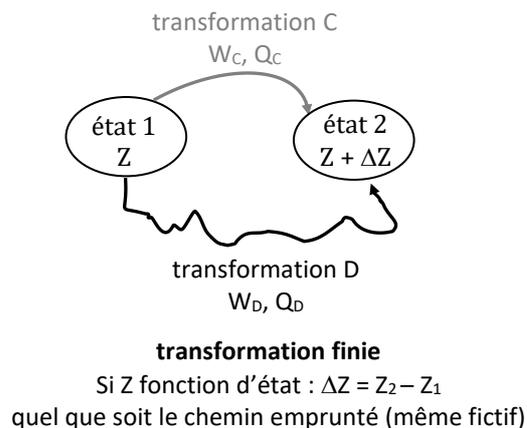
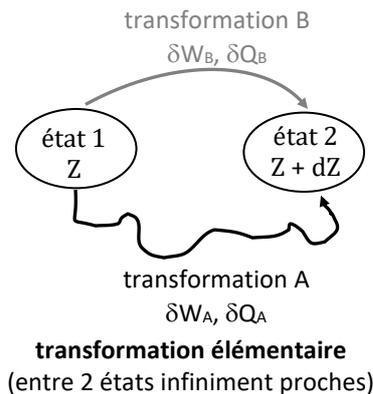
L'état d'équilibre final vers lequel tend le système correspond à :

- **équilibre thermique** : la température du café et celle de la tasse sont égales à celle de l'air,
- **équilibre mécanique** : la pression du liquide au niveau de sa surface supérieure vaut la pression atmosphérique,
- **équilibre physico-chimique** : l'atmosphère gazeuse juste au-dessus de la surface est saturée en eau ce qui arrête toute évaporation d'eau.

5) TRANSFORMATIONS D'UN SYSTEME

a) Quelques définitions

Lorsqu'au moins l'une des variables d'état d'un système varie, on dit que ce système subit une transformation. Le système évolue d'un état 1 (E_1) à un état 2 (E_2) au cours de la transformation. Si $E_1 = E_2$, on parle de transformation cyclique. Les paramètres d'état intensifs ne seront définis au cours d'une transformation que pour les états d'équilibre interne.



monobare	pression du milieu extérieur P_{ext} uniforme et constante
monotherme	température du milieu extérieur T_{ext} uniforme et constante
isobare	pression du système P uniforme et constante
isotherme	température du système T uniforme et constante
isochore	volume du système V constant
adiabatique	aucun transfert thermique entre système et milieu extérieur (parois athermanes)

Si, au cours d'une transformation, $P = P_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$, on dit que le système est à l'**équilibre thermomécanique avec le milieu extérieur**. Cette condition ne suppose pas nécessairement que la pression (ou la température) extérieure soit constante.

(a) Transformation adiabatique	(b) Transformation isochore	(c) Transformation isobare	(d) Système isolé

b) Transformation infiniment lente

Une transformation **infiniment lente** est une transformation **non spontanée**, **contrôlée** par un opérateur de manière que chaque état intermédiaire de la transformation soit un **état d'équilibre interne** du système. Cela implique que l'état du système est parfaitement connu pour chaque état intermédiaire et que les variables d'état sont continues.

Une transformation infiniment lente est dite **mécaniquement réversible** si, à tout instant, l'équilibre mécanique est établi entre le système et le milieu extérieur. La pression interne P du système est alors égale à la pression extérieure P_{ext} à chaque état intermédiaire. Il n'y a aucune raison pour que la pression soit constante.

Exemple : Comparaison de deux compressions différentes d'un gaz enfermé dans un piston

	<p>Compression infiniment lente</p> <p>Contrôlée car l'opérateur pose un grain de sable et attend la stabilisation du système avant d'en déposer un nouveau.</p> <p>Après chaque perturbation infinitésimale, le système retrouve un équilibre mécanique avec l'extérieur : la pression du gaz à l'intérieur du piston P est égale à la pression P_{ext} imposée par l'air extérieur et les masses déposées (on remarque que P_{ext} n'est nécessairement connue avec précision).</p>
	<p>Compression brutale</p> <p>L'évolution du système n'est pas contrôlée par un opérateur après dépôt de la masse m.</p> <p>La pression P du gaz à l'intérieur du piston n'est pas définie pendant la transformation.</p> <p>Elle n'est connue qu'à l'état initial et à l'état final.</p> <p>En revanche, l'action mécanique extérieure (air + masse m) est connue pendant toute la transformation.</p>

Les transformations infiniment lentes sont le meilleur compromis expérimental pour s'approcher des transformations réversibles. Lors d'une **transformation réversible**, chaque état intermédiaire est un **état d'équilibre thermodynamique**.

Les transformations réversibles n'existent pas, mais s'avèrent très utiles pour conceptuellement pour calculer des variations de fonctions d'état (leur variation étant indépendante du chemin suivi, on peut les calculer sur le chemin fictif réversible.)



Ne pas confondre les termes « réversible » et « renversible ». Une transformation est dite renversible si elle peut être effectuée dans le sens inverse en modifiant les conditions expérimentales. Le terme « renversible » est bien moins contraignant que celui de « réversible » car il n'implique pas que les états intermédiaires soient à l'équilibre avec le milieu extérieur.

De manière générale, aucune transformation chimique n'étant réversible, l'utilisation de ce terme est généralement abusive.

2. Premier principe de la thermodynamique

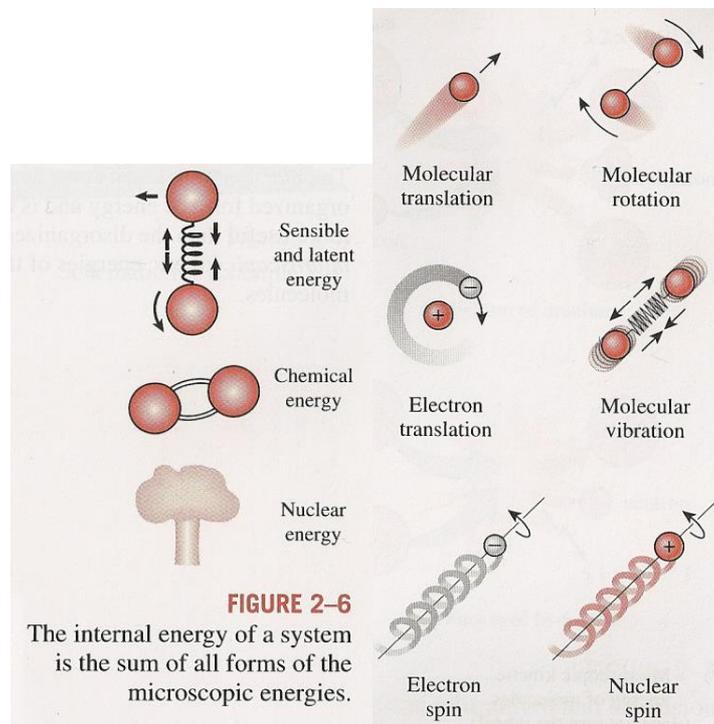
1) ÉNERGIE TOTALE ET ENERGIE INTERNE D'UN SYSTEME THERMODYNAMIQUE FERME

Soit un **système fermé** (absence d'échange de matière avec le milieu extérieur) dans un référentiel galiléen. L'**énergie totale** d'un tel système correspond à la somme de ses énergies cinétiques et potentielles :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Cmicro}} + \mathcal{E}_{\text{Pint}} + \mathcal{E}_{\text{Cmacro}} + \mathcal{E}_{\text{Pext}} = U + \mathcal{E}_{\text{Cmacro}} + \mathcal{E}_{\text{Pext}}$$

- avec
- $\mathcal{E}_{\text{Cmicro}}$: énergie cinétique « microscopique » associée à l'agitation thermique des entités (vibration et rotation) ;
 - $\mathcal{E}_{\text{Pint}}$: énergie potentielle « microscopique » associée à toutes les forces conservatives entre entités ;
 - $\mathcal{E}_{\text{Pext}}$: énergie potentielle macroscopique liées aux forces extérieures conservatives auxquelles le système est soumis (poids par exemple) ;
 - $\mathcal{E}_{\text{Cmacro}}$: énergie cinétique macroscopique (mouvement d'ensemble du système).

Les contributions énergétiques « microscopiques » impossibles à mesurer expérimentalement sont rassemblées dans un terme global : l'**énergie interne U**.



Dès lors, l'énergie totale du système s'écrit comme la somme de l'énergie interne et de l'énergie mécanique.

2) ÉNONCE DU PREMIER PRINCIPE (PRINCIPE DE CONSERVATION)

PREMIER PRINCIPE

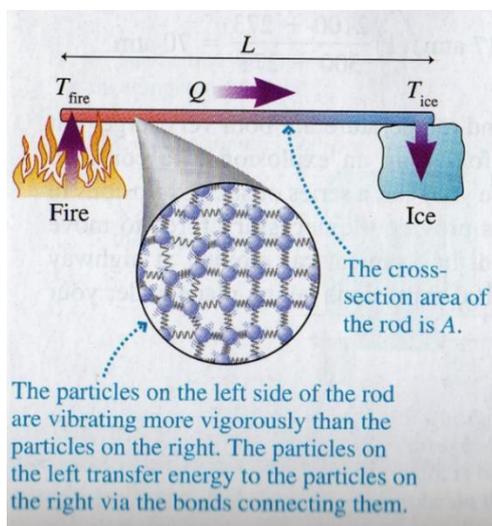
L'énergie totale \mathcal{E} du système fermé est une **fonction d'état extensive** qui reste constante pour un système isolé.

Pour un **système fermé** échangeant de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de **travail W** de forces non conservatives (échange d'énergie d'origine macroscopique) et/ou de **transfert thermique Q** (échange d'énergie d'origine microscopique lié à l'agitation des entités), la variation d'énergie totale $\Delta\mathcal{E}$ est égale à l'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur, soit :

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta U + \Delta\mathcal{E}_{\text{Cmacro}} + \Delta\mathcal{E}_{\text{Pext}} = W + Q$$

Pour un système fermé macroscopiquement au repos : $\Delta U = W + Q$

- **W** représente le travail des **forces extérieures non conservatives** exercées sur le système, c'est à dire des forces qui ne dérivent pas d'une énergie potentielle. Ainsi, le travail du poids n'est pas à prendre en compte puisque cette force dérive d'une énergie potentielle (contribution déjà intégrée dans le terme $\Delta\mathcal{E}_{\text{Pext}}$). Les cas les plus classiques incluent :
 - **W_p** : travail des forces de pression exercées par le fluide extérieur sur les parois du système,
 - **W_{el}** : travail électrique dans le cas d'un mouvement de particules chargées (en oxydoréduction par exemple, travail électrique délivré par un générateur relié au système chimique, ou au dans le cas où le système chimique joue le rôle de pile, travail cédé par le système chimique à un circuit récepteur externe),
 - **W_u** : travail dit « utile » échangé par le système avec des pièces mobiles (hélice d'une turbine, ...).
- **Q** représente le **transfert thermique** : il s'agit d'un transfert d'énergie d'agitation microscopique auquel on ne peut avoir directement accès. Il existe 3 modes de transfert thermique : la conduction, la convection et le rayonnement. Dans de nombreux cas, les transferts thermiques, principalement diffusifs, ont des temps caractéristiques longs devant ceux des transferts mécaniques ou ceux de transformations chimiques étudiées. Dans de tels cas, il est possible de simplifier l'étude du système en négligeant les transferts thermiques, c'est-à-dire poser $Q = 0$ (transformation adiabatique).



À l'échelle macroscopique : la barre de fer est ici soumise à un gradient de température et par conséquent, à un transfert thermique de la zone chaude vers la zone froide.

À l'échelle microscopique : les atomes de la zone chaude sont animés de vitesses plus élevées, ils oscillent plus vite autour de leur position d'équilibre et ainsi, par « chocs » successifs, communiquent de l'énergie cinétique à ceux d'une zone proche plus froide. Le transfert thermique peut être vu comme un transfert de proche en proche d'énergie cinétique microscopique.

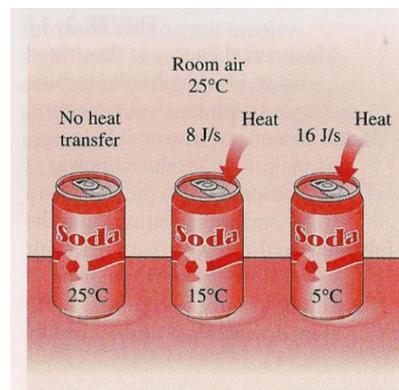


FIGURE 2-14

Temperature difference is the driving force for heat transfer. The larger the temperature difference, the higher is the rate of heat transfer.

La puissance du transfert thermique diffusif est reliée à la différence de température entre le système (ici, {canette}) et le milieu extérieur.

Si les températures sont égales, il n'y a pas de transfert thermique diffusif : $Q = 0$. Plus la différence de température est élevée, plus la puissance thermique diffusée est grande.

ATTENTION

L'énergie totale \mathcal{E} et l'énergie interne U sont des fonctions d'état du système : leur variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final. Les valeurs de $\Delta\mathcal{E}$ et ΔU peuvent être calculées sur n'importe quel chemin tant que l'état final et l'état initial sont inchangés.

En revanche, le travail W et le transfert thermique Q sont des termes de transfert : leur valeur dépend du chemin suivi. On ne peut pas noter ΔW ou ΔQ car la valeur de W ou Q n'est pas associée à un état du système, mais à une transformation d'un état initial vers un état final.

Pour une **transformation élémentaire**, le bilan énergétique précédent s'écrit :

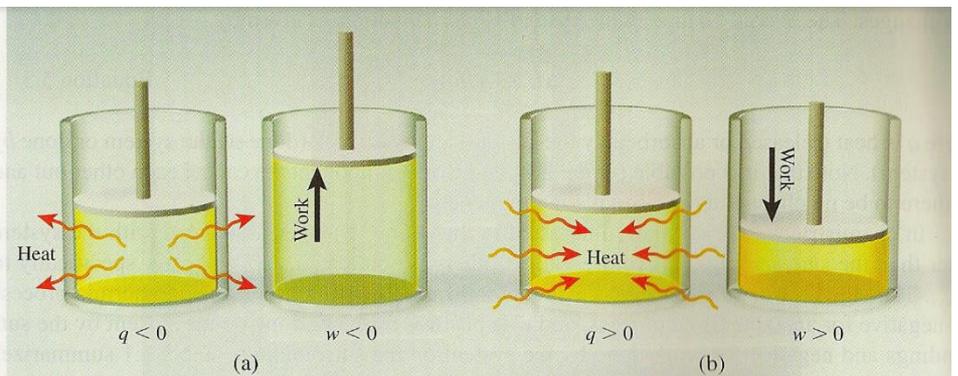
$$dU = \delta W + \delta Q$$

- « dU » traduit la **variation** de U entre deux états infiniment proches ;
- « δY » (δW ou δQ) caractérise une **quantité** infinitésimale d'énergie échangée entre deux états infiniment proches.

Convention pour les grandeurs de transferts :

Par **convention**, une **grandeur de transfert** est **reçue** par le système : un transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur est compté positivement s'il est effectivement reçu par le système. Il est négatif si le système fournit de l'énergie au milieu extérieur.

Figure 5.5 (a) When heat is released by the system (to the surroundings), q is negative. When work is done by the system (on the surroundings), w is negative. (b) When heat is absorbed by the system (from the surroundings), q is positive. When work is done on the system (by the surroundings), w is positive.



Engineering Application



Faux-ami ! Une transformation adiabatique n'est pas forcément isotherme !

L'absence de transfert thermique $Q = 0$ n'implique pas que la température reste constante. En effet, l'existence d'un travail reçu peut entraîner une variation d'énergie interne et, sous condition, de température.

De manière imagée, une transformation pourra être considérée comme adiabatique à la condition qu'elle soit très rapide devant la durée caractéristique des transferts thermiques. Au contraire, pour être considérée isotherme, il faudra qu'elle soit lente devant les transferts thermiques pour que l'équilibre thermique avec l'extérieur ait le temps d'être atteint pour chaque état intermédiaire.

3) ÉNERGIE INTERNE D'UNE PHASE CONDENSÉE INDILATABLE ET INCOMPRESSIBLE

Les phases condensées (états liquide et solide) sont souvent modélisées par des systèmes indilatables et incompressibles.

Indilatable : les variations du volume du système induites par une modification de sa température sont négligées

Incompressible : les variations du volume du système induites par une modification de la pression sont négligées

Pour simplifier leur étude, toute transformation d'une phase condensée sera alors considérée isochore.

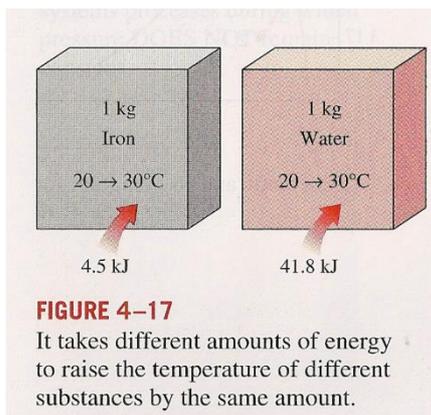
L'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible dépend uniquement de la température. La variation d'énergie interne lors d'une transformation élémentaire d'un système fermé constitué d'une phase condensée uniforme de composition invariable s'écrit alors :

$$dU = C \cdot dT \quad \text{avec } C : \text{capacité thermique en } \text{J.K}^{-1}$$

Pour une transformation finie (réversible ou non) de la phase condensée entre deux états de températures T_1 et T_2 , la variation d'énergie interne s'obtient par intégration de la relation précédente. En pratique, on travaillera sur des intervalles de température où la capacité thermique peut être considérée comme constante, de sorte que :

$$dU = C \cdot dT \xrightarrow{\text{intégration}} \Delta U = \int_1^2 dU = \int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT = C \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT \xrightarrow{\text{conclusion}} \boxed{\Delta U = C (T_2 - T_1)}$$

Exemple :



Un dispositif de chauffage ayant apporté un transfert thermique de 4,5 kJ au système constitué de {1 kg de fer solide}, la température du système passe de $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ ($T_1 = 273\text{ K}$) à $\theta_2 = 30^\circ\text{C}$ ($T_2 = 283\text{ K}$).

L'énergie interne du système a augmenté : $\Delta U = Q = 4,5\text{ kJ}$

La capacité thermique du système {1 kg de fer solide} vaut :

$$\Delta U = C (T_2 - T_1) \Rightarrow C = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1} = \frac{4,5 \cdot 10^3}{283 - 273}$$

$$C_{Fe} = 0,45\text{ kJ.K}^{-1}$$

Que représente physiquement la valeur de la capacité thermique ?

$C_{Fe} = 0,45\text{ kJ.K}^{-1}$: « 0,45 kJ par kelvin » : en première approximation, cela signifie que pour augmenter la température d'un kilogramme de fer solide de 1 K (ou 1 °C), il faut lui apporter 0,45 kJ. De même, lorsque la température de 1 kg de fer solide diminue de 1°C, celui-ci libère 0,45 kJ.

Les capacités thermiques sont des **grandeurs extensives** : leur valeur est proportionnelle à la masse du système. Dans les tables, figurent donc des capacités thermiques molaires ou massiques qui sont intensives et, à ce titre, indépendantes de la taille du système. Par conséquent, elles sont caractéristiques d'une espèce physico-chimique.

Exemple pour l'eau liquide (noter la différence de notation utilisée pour différencier les grandeurs massiques et molaires) :

- capacité <<s

Remarque : que représente un joule ? (d'après Bertrand Toussaint)

1 J	Énergie nécessaire pour élever une pomme de 1 m
1 kJ	Transfert thermique perdu toutes les 10 s par un adulte au repos Énergie dépensée par un enfant (30 kg) pour monter 1 étage
10 MJ	Énergie apportée par l'alimentation quotidienne d'un adulte

3. Fonction d'état enthalpie

1) DEFINITION ET INTERET

La fonction d'état « enthalpie » symbolisée par la lettre H est une fonction d'état :

- Extensive (donc additive),
- Homogène à une énergie (généralement exprimée en joules J)

$$H = U + pV$$

Cette fonction d'état est particulièrement **utile** pour les bilans énergétiques **en conditions isobares** car sa variation inclut le travail des pressantes, et, à ce titre, évite d'avoir à l'évaluer ce transfert énergétique :

En l'absence de travail autre que celui des forces pressantes :
$$\begin{cases} Q_{(Vcte)} = \Delta U \\ Q_{(Pcte)} = \Delta H \end{cases}$$

Cela revient à écrire qu'à pression constante, et pour un système macroscopiquement au repos, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\Delta H = W_u + Q$$



Montrer que pour une transformation sans travail utile d'un système en équilibre thermo-mécanique avec le milieu extérieur ($P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$), le transfert thermique s'identifie à la variation d'enthalpie. Entre deux états successifs de la transformation, la pression est considérée constante.



La relation $\Delta H = Q$ à pression constante et en l'absence de travail utile s'avère **essentielle** dans les applications du premier principe de la thermodynamique aux systèmes sièges d'une transformation chimique. Dans des conditions adiabatiques et isobares (hypothèses notamment utilisées pour exploiter les expériences de calorimétrie), cette relation devient $\Delta H = 0$.

2) VARIATIONS D'ENTHALPIE LORS D'UNE TRANSFORMATION SANS VARIATION DE COMPOSITION

En l'absence d'une modification de la composition d'un système, les variations d'enthalpie seront considérées comme uniquement corrélées aux variations de la température du système.

$$dH = C_p dT$$

La capacité thermique est extensive (puisque l'enthalpie l'est également et que la température est intensive) ce qui permet d'introduire des capacités thermiques molaires et massiques :

$$dH = n C_{pm} dT \quad \text{ou} \quad dH = m c dT$$

L'extensivité induit l'additivité. Dès lors, dans le cas d'un mélange :

$$dH = \sum_i n_i C_{pm,i} dT_i$$



Un **thermostat** est un système de grand volume : son grand volume lui assure une capacité thermique suffisamment élevée devant celle du système étudié pour que les variations de température du thermostat soient négligeables même lorsque celui-ci reçoit ou cède de l'énergie avec le système étudié.



Utilisation quasi-exclusive de l'enthalpie en chimie

Par la suite, sauf mention contraire, la pression est réputée constante. Le recours à l'enthalpie comme fonction d'état énergétique est privilégié de manière à s'affranchir du calcul du travail des forces pressantes.