

Thermodynamique

Table des matières

1	Énergie et notions fondamentales	2
	Rappels sur l'énergie	2
	Notions fondamentales	2
2	État de la matière et gaz parfait	3
	Les propriétés des gaz	3
	Capacité calorifique d'un système et coefficient de Laplace d'un gaz	3
	Les changements d'état d'un corps pur	3
	Mélange de corps pur	3
3	Le premier principe	4
	Les différents types d'énergie	4
	Le premier principe	4
	Cas du gaz parfait	4
4	Le second principe	5
	Limites du premier principe	5
	Deuxième principe	5
	Signification physique et microscopique de l'entropie	5
	Coefficient de performance et rendement	5
5	Thermochimie et fonction potentiel	6
	Système thermodynamique et thermochimie	6
	Chaleur de réaction	6
	Grandeurs standards de réaction	6
	Enthalpies et entropie standards de réaction	6
	Fonctions potentiel thermodynamique	6

Énergie et notions fondamentales

Rappels sur l'énergie

1. Énergie primaire, énergie utile et rendement

- Énergie primaire : énergie fournie par la nature (soleil, vent, pétrole, etc.).
- Énergie finale : énergie consommée par l'utilisateur final (convertie et transportée : électricité, essence...).
- Énergie utile : énergie utile à l'action souhaitée après de nouvelles conversions.

Le rendement est le rapport entre l'énergie utile et l'énergie primaire. C'est le produit de tous les rendements des différentes conversions.

2. Chaîne énergétique

On représente en chaîne :

- Les réservoirs : rectangles avec le nom du réservoir et la forme d'énergie stockée.
- Les convertisseurs : ovales.
- Le sens des transferts : flèches avec la forme d'énergie transférée (et le rendement).

Notions fondamentales

1. Système

La thermodynamique étudie les interactions entre un système σ et le milieu extérieur σ_1 .

Le système a une frontière réelle ou imaginaire.

- Système ouvert : échange d'énergie et de matière avec σ_1
- Système fermé : échange d'énergie, mais pas de matière avec σ_1
- Système isolé : aucun échange

2. Transformations

Le système passe d'un état initial à un état final. Si l'état initial est le même que l'état final, la transformation est cyclique. Sinon, elle est ouverte.

Le système est caractérisé par des variables d'état. Certaines sont extensives (dépendent de l'étendue du système), et d'autres sont intensives. Les variables extensives sont additives.

Transformations réversibles ou irréversibles :

- Réversible : infiniment lente, passe par une infinité d'états d'équilibre.
- Irréversible : rapide et brutale. Il est impossible de décrire le chemin que le système suit.

Transformations réalisées avec une variable constante :

- Isochore : V constant.
- Isobare : P constante (Monobare si $P_i = P_f$, mais varie au cours de la transformation).
- Isotherme : T constante (Monotherme si $T_i = T_f$, mais varie au cours de la transformation).

(Une transformation monotherme réversible est isotherme.)

Types de transferts d'énergie

- Chaleur Q : échange d'énergie microscopique (transfert d'agitation thermique).
- Travail W : dû aux forces extérieures qui s'exercent sur le système.

Si $Q = 0$, la transformation est adiabatique.

État de la matière et gaz parfait

Les propriétés des gaz

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Capacité calorifique d'un système et coefficient de Laplace d'un gaz

La capacité thermique est une grandeur extensive en $J.K^{-1}$.

C'est l'énergie à apporter pour élever la température d'un degré.

On définit de même des grandeurs intensives associées telles que la capacité thermique massique c_m et la capacité thermique molaire \bar{C} .

Pour les gaz, comme ils sont compressibles, on distingue deux modes de chauffage :

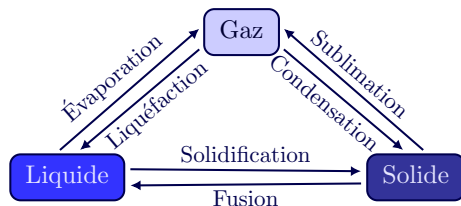
- Chauffage isobare : P constante : on définit C_p (capacité calorifique du gaz à pression constante).
- Chauffage isochore : V constant : on définit C_v (capacité calorifique du gaz à volume constant).

Le coefficient de Laplace d'un gaz vaut : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

En première approximation, pour les gaz monoatomiques, $\gamma \approx 1,67$ et pour les gaz diatomiques, $\gamma \approx 1,4$.

Les changements d'état d'un corps pur

Un changement d'état se fait sous température et pression constantes.

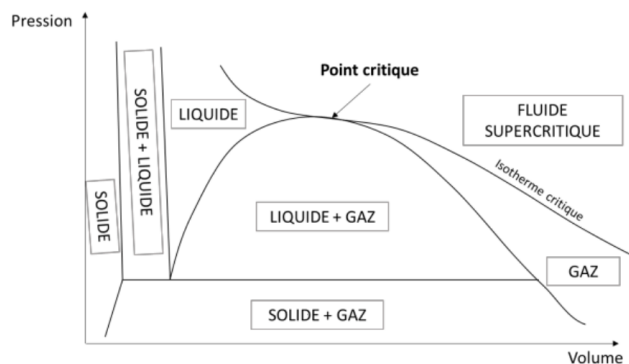
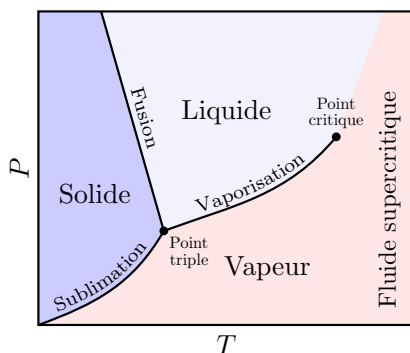


1. Échange de chaleur au cours d'un changement d'état

- Pour la fusion, sublimation et l'évaporation, il faut apporter de l'énergie au système (chaleur positive, endothermique).
- Pour la solidification, condensation et liquéfaction, la chaleur sera négative (exothermique).

On définit ainsi la chaleur latente de fusion L_{fus} , de sublimation L_{sub} , d'évaporation L_{vap} (et les autres de signe opposé).

2. Représentations graphiques des changements d'état – diagramme de phase



La pression de vapeur saturante P_{vs} est la pression à laquelle le liquide et le gaz sont en équilibre. P_{vs} croît avec la température.

Mélange de corps pur

Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$

Fraction massique : $w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$

La masse molaire du mélange correspond à la moyenne pondérée des masses molaires des corps purs.

On définit de même la pression partielle $P_i = x_i \times P$ où la loi des gaz parfaits s'applique aussi.

Thermodynamique 3

Le premier principe

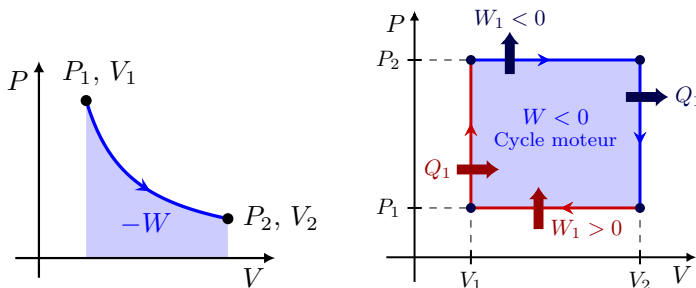
Les différents types d'énergie

1. Chaleur et température

Un transfert de chaleur correspond à un échange d'énergie microscopique (transfert d'agitation thermique par chocs moléculaires), caractérisé par un changement de température ou d'état.

2. Énergie non calorifique : travail W

$$\delta W = X_{\text{ext}} dx, \text{ ou } W = \int_{x_{\text{initial}}}^{x_{\text{final}}} X_{\text{ext}} dx.$$



- Travail mécanique : $\delta W = F_{\text{ext}} dl$
- Travail électrique : $\delta W = E_{\text{ext}} dq$
- Travail volumique : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

Dans le cas d'une transformation réversible, comme le système est constamment à l'équilibre, la tension exercée par le milieu extérieur sera également la tension du système : $X_{\text{ext}} = X_{\sigma}$.

Le premier principe

C'est le principe de la conservation de l'énergie : l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite mais seulement transformée d'une forme en une autre.

$$\begin{aligned} E_{\text{totale}} &= E_{\text{c,macro}} + E_{\text{p,macro}} + E_{\text{c,micro}} + E_{\text{p,micro}} \\ &= E_m + U \end{aligned}$$

Dans un système fermé :

$$\Delta E_{\text{totale}} = \Delta U = Q + W$$

$E_{\text{c,macro}}$, $E_{\text{p,macro}}$ et U sont des fonctions d'état (ne dépendent pas du chemin suivi), contrairement à W et Q .

Application du premier principe à un système immobile à l'échelle macroscopique :

Nous considérerons que la seule forme de travail échangé est due aux forces de pression : $W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{ext}} dV$

- Transformation isochores : $W = 0$ et Q ne dépend pas du chemin suivi car $\Delta U = Q$.
- Transformation isobare : Comme $P_{\text{ext}} = P_{\sigma} = \text{const}$, $\Delta U = Q - P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$.
On définit ainsi l'enthalpie $H = U + PV$. Lors d'une transformation isobare, $Q = \Delta H = \Delta U + P \times \Delta V$.
- Transformation abiatique : $Q = 0$ donc $\Delta U = W_{\text{abia}}$.

Cas du gaz parfait

1. Coefficients calorimétriques des gaz parfaits

Toujours valide, car $W = 0$ pour une transformation isochore, et U est une variable d'état :

$$\Delta U = n\bar{C}_v \Delta T \quad \Delta H = n\bar{C}_p \Delta T$$

Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$ ou $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$ et $\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$

2. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

Toute transformation adiabatique d'un gaz parfait s'accompagne d'un changement de température.

Relations de Laplace pour une transformation réversible :

$$PV^{\gamma} = \text{const.} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{const.}$$

Le second principe

Limites du premier principe

Le premier principe permet de traduire le principe de la conservation de l'énergie, mais ne permet pas :

- d'expliquer pourquoi certains échanges d'énergie ou transformation sont spontanées alors que d'autres sont impossibles,
- de rendre compte de la qualité de l'énergie (le travail se transforme sans pertes en chaleur, alors que la chaleur se transforme en travail avec un rendement de 30%, on dit que la chaleur est une forme dégradée de l'énergie).

Deuxième principe

1. Définition de l'entropie

Tout comme nous avons $\delta W = X_{\text{ext}} \cdot dx$, on définit l'entropie S par $\delta Q = T_{\text{ext}} \cdot dS$.

Or, l'entropie est une fonction d'état (ne dépend que de l'état initial et final) :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{ext}}} \quad \Delta S = \int_{E_{\text{initial}}}^{E_{\text{final}}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\sigma}}$$

L'entropie varie avec la quantité de chaleur transférée en supposant la transformation réversible.

2. Propriété de l'entropie

Pour une transformation réversible :

L'entropie du système σ et de l'extérieur σ_1 sont opposées (δQ opposés et températures identiques), donc l'entropie totale de l'univers σ' (ou de $\{\sigma + \sigma_1\}$ isolé) est nulle : $\Delta S_{\sigma'} = 0$ car $\Delta S_{\sigma} = -\Delta S_{\sigma_1}$.

Pour une transformation irréversible :

Les transferts δQ sont toujours opposés, mais les températures ne sont pas les mêmes, ainsi, on a :

$$\Delta S_{\sigma'} = Q_{\sigma} \left(\frac{1}{T_{\sigma}} - \frac{1}{T_{\sigma_1}} \right).$$

Comme la chaleur va toujours du corps le plus chaud vers le plus froid (second principe), le second principe s'écrit aussi : l'entropie est créable et indestructible.

3. Enoncés du deuxième principe

- Pour une transformation irréversible (spontanée), l'entropie augmente.
- Pour une transformation impossible (sans intervention extérieure), l'entropie diminue.
- Pour une transformation réversible, l'entropie est nulle.

On dit aussi qu'il est impossible de réaliser une transformation dont l'unique effet serait un transfert de chaleur d'un corps donné vers un corps plus chaud.

Signification physique et microscopique de l'entropie

On associe l'entropie au désordre moléculaire d'un système : on peut la définir à partir du nombre de micro-états (ou complexions) possible d'un système (positionnement particulier des atomes).

L'entropie/le désordre augmente donc avec le volume, la température, et le mélange de plusieurs composants.

L'entropie se définit $S = k_B \cdot \ln \Omega$ (Ω le nombre de micro-états et $k_B = \frac{R}{N_A}$ la constante de Boltzmann).

Pour un cristal parfait au zéro absolu, $\Omega = 1$, ainsi, le principe de Nernst ou troisième principe dit : l'entropie à 0K d'un corps à complexion unique est nulle.

Coefficient de performance et rendement

$$\text{CoP} = \frac{\text{Ce qui m'intéresse}}{\text{Ce que ça me coûte}} \quad r = \frac{\text{CoP}_{\text{irr}}}{\text{CoP}_{\text{rév}}}$$

Pour une machine thermique, CoP et r dépendent de Q_1 (source à température T_1), Q_2 (à T_2) et W .

Thermochimie et fonction potentiel

Système thermodynamique et thermochimie

La thermochimie étudie des transformations monothermes à pression ou à volume constant. Ces transformations peuvent-être des réactions chimiques ou des changements d'état.

On notera ξ le degré d'avancement et ν_i le coefficient stoechiométrique de l'espèce i .

On supposera souvent que les variations de volume des phases condensées sont négligeables devant les gaz.

Chaleur de réaction

Comme les réactions sont soit isobare, soit isochore, on aura : $Q_V = \Delta U$ et $Q_P = \Delta H$.

Si $Q < 0$ la réaction est exothermique (cède de la chaleur) (endothermique pour $Q > 0$, athermique pour $Q = 0$).

ΔU dépend de T , V , ξ et ΔH dépend de T , P , ξ . Mais seul ξ varie. On définit ainsi l'énergie interne de réaction et l'enthalpie de réaction qui sont les dérivées partielles par rapport à ξ :

$$\Delta U = Q_V = \Delta_r U \times \xi_{\max} \qquad \Delta H = Q_P = \Delta_r H \times \xi_{\max}$$

On peut également établir un lien entre ces deux variables : $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV) = \Delta_r U + RT\Delta n$.

Grandeurs standards de réaction

1. État standard d'un composé

L'état standard est fixé à la pression $P^\circ = 1$ bar.

L'état standard de référence d'un élément est en général l'état du corps simple associé, d'atomicité la plus faible, dans l'état physique le plus stable à température T et à pression P° .

2. Enthalpie standard de réaction

Si $P = P^\circ$, on note $\Delta_r H_T^\circ$ l'enthalpie de réaction à l'état standard.

Pour $T = 298$ K, on a une enthalpie molaire de réaction $\Delta_r H_{298}^\circ$ en J.mol^{-1} .

3. Réaction standard de formation et enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation, $\Delta_f H_T^\circ$ correspond à la chaleur de la réaction standard de formation d'un composé à partir de ses éléments dans leur état standard à la température T .

Par exemple, pour l'eau, c'est la chaleur de la réaction : $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Les enthalpies des états standards de référence sont nulles ($\Delta_f H_T^\circ(\text{O}_2) = 0$).

Enthalpies et entropie standards de réaction

L'enthalpie est une fonction d'état, on passera donc souvent par un autre chemin, en décomposant les éléments en leurs états standards de référence, puis en utilisant les enthalpies de formation. Loi de Hess :

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_{j=1}^{n_{\text{produits}}} \nu_j \times \Delta_f H_T^\circ(j) - \sum_{i=1}^{n_{\text{réactifs}}} \nu_i \times \Delta_f H_T^\circ(i)$$

Fonctions potentiel thermodynamique

On définit $G = H - T \times S$. G est une fonction potentiel thermodynamique si :

- T et P sont constantes (monotherme et isobare).
- Le travail échangé est uniquement dû aux forces de pression.

On a donc $\Delta G_\sigma = \Delta H - T\Delta S$:

- Si $\Delta G_\sigma < 0$, la transformation est irréversible.
- Si $\Delta G_\sigma = 0$, la transformation est réversible.
- Si $\Delta G_\sigma > 0$, la transformation est impossible.