

C. Q. F. R

Thermodynamique

I - 1^{er} Principe de la thermodynamique

1. Énoncé

Pour tout système macroscopique, on peut définir une fonction d'état extensive, homogène à une énergie, appelée énergie interne et notée U .

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \underset{\text{Travail}}{W} + \underset{\text{chaleur}}{Q}$$

$$dU = \delta W + \delta Q = -P dV + \delta Q$$

- * Pour un système isolé: $\Delta U = \text{cte}$
- * Pour un système cyclique: $\Delta U = 0$

2) Enthalpie H

$$H = U + PV$$

3) Lois de Joule:

- L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$\Rightarrow \Delta U(GP, T = \text{cte}) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H(GP, T = \text{cte}) = 0$$

4) Applications du 1^{er} Principe

* Transformⁿ isochore ($V = \text{cte}$):

$$\Delta U = Q_V$$

* Transf. isobare ($P = \text{cte}$):

$$\Delta H = Q_P$$

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} n c_p(T) dT$$

$$* \Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i H_{i,m}^\circ(T) ; \Delta_r U^\circ = \left(\frac{\partial U^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i U_{i,m}^\circ(T)$$

$$\Rightarrow \frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\sum_i \nu_i H_{i,m}^\circ(T) \right) = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ \quad (P = \text{cte} = P^\circ)$$

$$= \Delta_r C_p^\circ$$

5) Loi de Kirchhoff

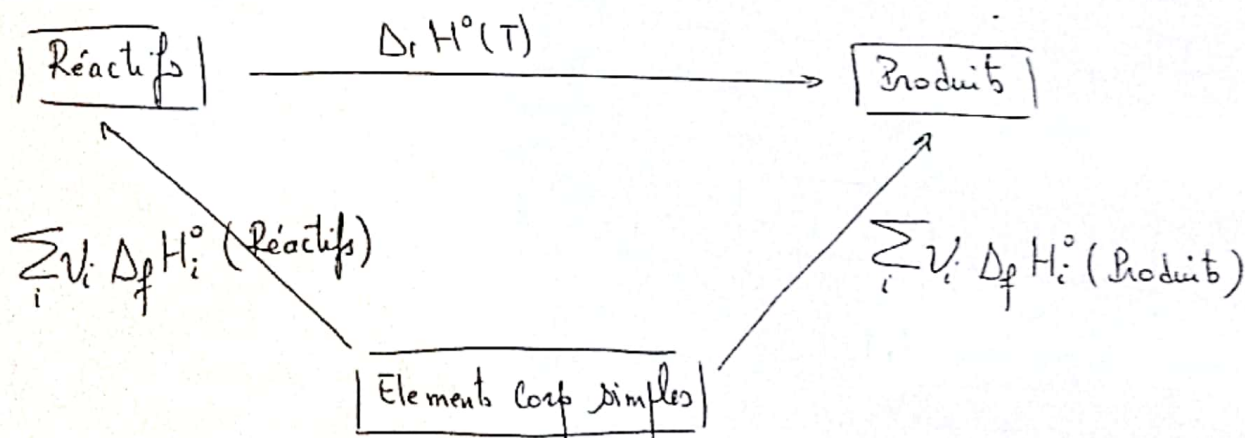
$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ = \Delta_r C_p^\circ ; \frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{v,i}^\circ = \Delta_r C_v^\circ$$

$$* \left| \Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ(T) dT \right| \left. \begin{array}{l} \text{Sans changement} \\ \text{d'état physique} \end{array} \right\}$$

* Système comporte une phase gazeuse :

$$\left| \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T) + R.T \Delta n_g \right|$$

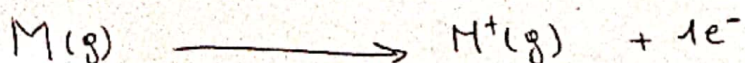
6) Loi de Hess



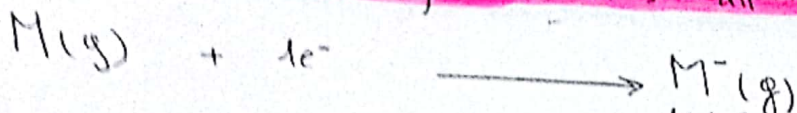
$$\left| \Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{Produits}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{Réactifs}) \right|$$

7. Réactions particulières

a) Énergie d'ionisation : (E_{ion} ou $\Delta_{\text{ion}} H^\circ$)

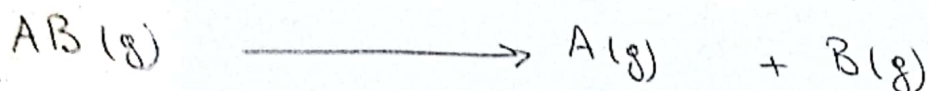


a) Affinité électronique (E_{att} ; $\Delta_{att} H^\circ$)



Def: L'affinité électronique est ^{l'énergie} la R^e inverse de l'attachement électronique: $A.e = -E_{att}$.

c. Énergie de liaison: (E_{A-B} ou $\Delta_{dim} H^\circ$)



d) Énergie réticulaire (E_{ret}):



II. 2^{ème} Principe de la thermodynamique

1. Énoncé: Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie, notée S tel:

$$\Delta S = S_{crec} + S_{ech}$$

Avec $S_e = \int \frac{\delta Q_e}{T}$

- * Pour un système isolé: $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$
- * $\Delta S = 0 \Rightarrow$ Evolution réversible
- * $\Delta S > 0 \Rightarrow$ Evolution irréversible

2) Variation de T[°] sans changement d'état physique

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T} = n C_p \frac{dT}{T} \quad (P = \text{cte})$$

$$\Leftrightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (P = \text{cte}) (C_p = \text{ste})$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C_v \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (V = \text{cte}) (C_v = \text{ste})$$

3. Variation d'entropie avec changement d'état physique (T=cte)

$$P = \text{cte} \Rightarrow \boxed{\Delta_r S = \frac{\Delta_r H}{T}} \text{ avec } \Delta_r H = \Delta_r H_{tr} : \text{est l'énergie correspond à la transit}^\circ \text{ de phase}$$

$T \equiv \text{Température (K) de transit}^\circ \text{ de phase}$

III. 3^{ème} principe de la thermodynamique

Énoncé L'entropie d'un corps pur parfaitement cristallisé est nulle à 0 Kelvin.

$$S(\text{cr}, 0\text{K}) = 0 \Rightarrow \Delta S^\circ = S_T^\circ - S_0^\circ = S_T^\circ = \int_0^T n \cdot C_p^\circ \frac{dT}{T}$$

IV. Enthalpie libre "G"

$$G = H - TS$$

$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)} \text{ Enthalpie libre standard}$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T)$$

$$\boxed{\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T) - T \Delta_f S^\circ(T)} \text{ Enthalpie libre de format}^\circ$$

* Equation différentielle de G:

$$G = f(T, P, n)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

$$= V dP - S dT + \sum_i \mu_i(T, P) dn_i$$

$$\text{Avec } \boxed{\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P^\circ) + RT \ln a_i}$$

$a_i \equiv$ l'activité de l'élément "i"

$R \equiv$ ste de Gaz parfait ($8,32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

$T \equiv$ la Température (K)