

Thermodynamique

Chapitre 1 : Fonctions d'état

I) Principes de la thermodynamique

1) Description du système

- Systeme : ensemble de corps délimités par une surface fermée.
- Phase : région de l'espace où toutes les grandeurs **intensives** sont des fonctions continues.

- **Variables d'état** : paramètres permettant de décrire totalement l'état du système.
- **Fonction d'état** : fonction dont la variation est indépendante du chemin parcouru pour aller d'un état d'équilibre à l'autre.
- **Théorème de Schwarz** :

2) Premier principe de la thermodynamique

Pour un système fermé **au repos**
macroscopique, la variation de l'énergie interne
du système s'effectue sous forme de chaleur et
de travail.

3) Enthalpie

On utilise l'enthalpie H pour étudier les transformations **monobares**.

Par définition : **$H = U + PV$**

Etude de dH pour une transformation monobare :

4) Second principe de la thermodynamique

Soit un système fermé mécaniquement au repos subissant une transformation **monotherme**.

On définit alors **l'entropie S** dont la variation s'écrit :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé}$$

5) Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie de tous les corps parfaitement cristallisés est nulle à la température absolue nulle, soit :

$$S(\text{cristal}, T = 0 \text{ K}) = 0$$

En conséquence, à 298,15 K, tous les composés ont une **entropie positive**.

Corps pur	Etat	$S^{\circ}_m (298\text{K}) (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
Diamant	Solide	2,44
Argent	Solide	42,7
Eau	Liquide	69,9
Argon	Gaz	154,7
Dioxyde de carbone	Gaz	213,6

II) Potentiels thermodynamiques

1) Définition

Un **potentiel thermodynamique** est une grandeur énergétique qui atteint un minimum à l'équilibre thermodynamique du système.

Exemple :

Pour un système thermodynamique **isolé** :

$$\Delta S = ?$$

2) L'enthalpie libre G

Par définition : $G = H - TS$

Soit une transformation monotherme et monobare sans autre travail que celui des forces de pression :

$$dG = ?$$

III) Propriétés des fonctions d'état

1) Identités thermodynamiques

Il s'agit de l'expression de la différentielle de la fonction d'état étudiée.

Pour une transformation réversible :

$$dU = ?$$

$$dH = ?$$

$$dG = ?$$

2) Définitions thermodynamiques du volume et de l'entropie

On utilise l'identité thermodynamique liée à G :

3) Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

On part de la définition de l'enthalpie libre :

$$G = H - TS$$

On remplace S par son expression et on multiplie par $1/T^2$

III) Grandeurs partielles

1) Grandeurs molaires

Soit une fonction d'état Z . La **grandeur molaire** associée est :

$$Z_m = \frac{dZ}{dn}$$

Pour un système monophasé uniforme : $Z = nZ_m$

2) Grandeurs molaires partielles

Soit une fonction d'état Z dépendant de T , P et n_i .

En la différenciant :

3) Théorème d'Euler

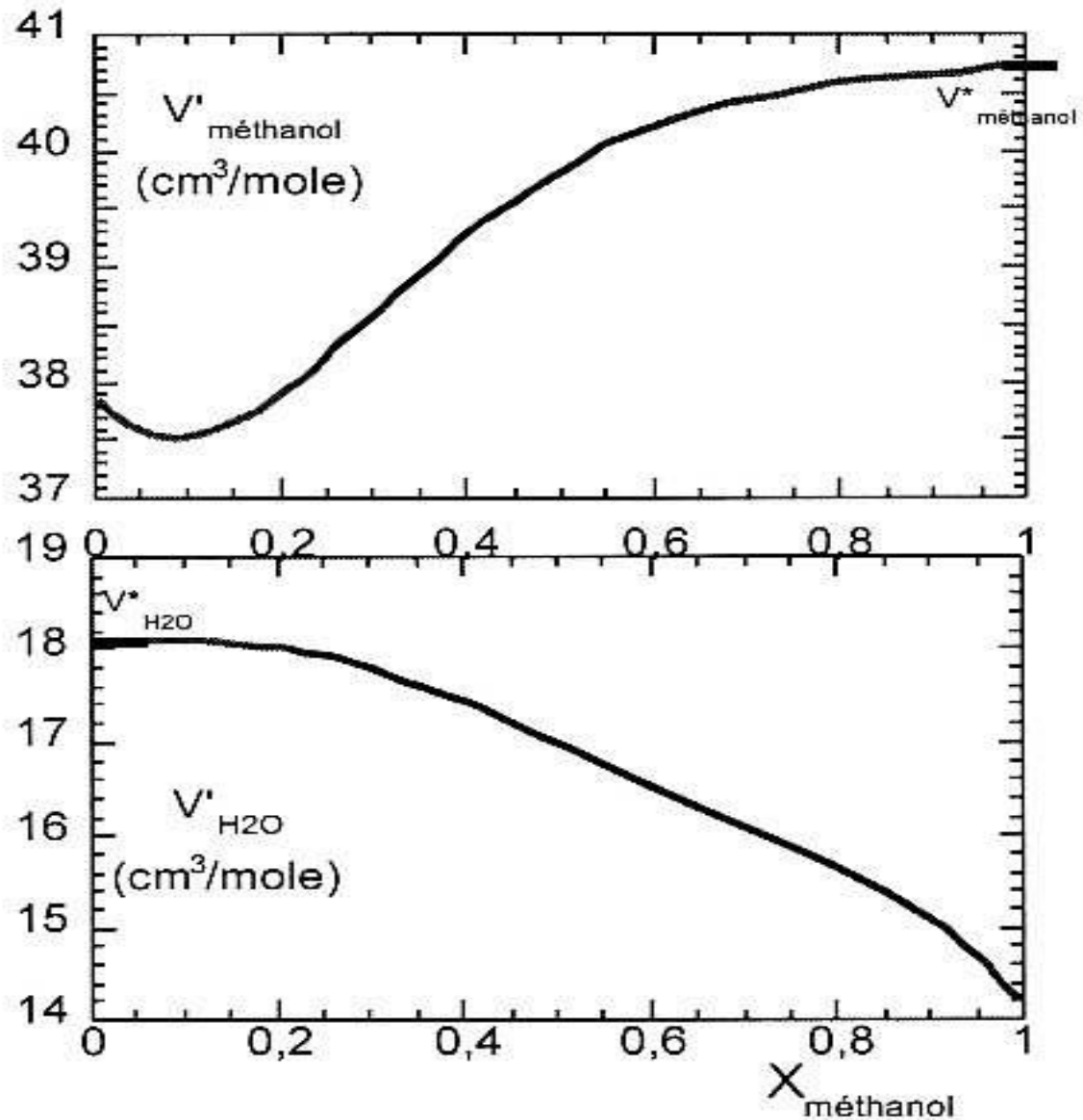
L'application de ce théorème aux fonctions d'état donne la relation :

$$Z(T, P, n_i) = \sum_i n_i z_i$$

Cette relation traduit l'**extensivité** de Z.

Dans le cas d'un **mélange non idéal** il y a additivité pour les grandeurs molaires partielles mais pas pour les grandeurs molaires des constituants purs

Exemple : volumes molaires pour un mélange eau-méthanol



IV) Grandeurs de réaction

1) Définitions

L'avancement ξ est défini par : $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$

Ainsi sa dérivée s'exprime :

Soit une fonction d'état $Z(T,P,\xi)$, sa différentielle s'exprime:

2) Relation entre grandeurs de réaction

En utilisant la définition de G , on peut exprimer l'enthalpie libre de réaction :