

Cours : Thermodynamique Chimique

FILIÈRE: SCIENCES DE LA MATIÈRE CHIMIE SEMESTRE 4 (SMC4)

Chapitre 1. Rappel des principes de thermodynamique

Responsable : Anouar RICH

Email : rich.anouar7@gmail.com

Présentation générale et objectifs du module: Thermodynamique Chimique

Le module Thermodynamique Chimique regroupe 3 sections :

- ✚ **La section «Cours (18h=12 séances*1,5h)»** que vous abordez en amphithéâtre avec des exemples d'applications dit « préliminaires ». Ces exemples vous permettront de comprendre les notions abordées dans le chapitre correspondant.
- ✚ **La section «TD (15h=10 séances*1,5h)»** regroupe les exercices et les problèmes que nous proposons pour mieux comprendre les notions des différents chapitres du cours. Ceux-ci permettront d'évaluer vos capacités d'analyse.
- ✚ **La section «TP (12h) »** est un complément d'enseignement et doit être considéré comme une initiation à : la méthodologie ; la précision de la mesure, l'analyse et l'esprit critique...

Quelques conseils généraux

Nous vous encourageons à prendre connaissance du contenu du **cours** AVANT de venir en amphithéâtre.

Nous vous encourageons à faire les exercices et les problèmes de **TD** de façons à détecter le plus rapidement possible les points pouvant poser problème dans votre apprentissage.

Important: Avant la séance de TP:

Vous devez lire l'énoncé de la manipe à faire et savoir répondre aux questions:

- Quel est l'objectif de la manipulation?
- Quel est le système étudié ?
- Que va-t-on mesurer, avec quels moyens et dans quel but ?
- Quelles sont les conclusions attendues ?
- Les parties théoriques du TP doivent être faites avant la séance pour vous permettre de vous consacrer pleinement aux mesures et à leur traitement.

Ouvrages conseillées

Les applications de la thermodynamique chimique qui vont être vues cette année constituent la suite logique du cours de Thermochimie et Thermodynamique de 1ère année SMPC semestre 1.

1. Cours de Thermochimie, Thermodynamique et Chimie en solution de 1^{er} année.
2. Thermodynamique Applications aux systèmes physicochimiques. Cours et exercices corrigés. [Jean-Noël Foussard](#), [Edmond Julien](#), [Stéphane Mathé](#), [Hubert Debelle fontaine](#).
3. Thermochimie Thermodynamique des solutions et des mélanges. Cours et exercices corrigés. [Jean Lozar](#). Ellipses Editions Marketing, 2013
4. Chimie Physique Thermodynamique Chimique États de la Matière Équilibres Gaz Solutions Ions. [Martial Chabanel](#) et [Bertrand Illien](#). 2011.
5. Cours de chimie physique : [P. Arnaud](#), Ed. Dunod.
6. Chimie MP MP*-PT PT*. [Pierre Grélias](#) et [Vincent Tejedor](#). Edition Lavoisier, 2009.
7. Thermodynamique chimique : 2^{ème} année PC-PC. [Brénon-Audat Françoise](#). Hachette supérieur, 2003.
8. Thermodynamique, Matériaux inorganiques : Cours méthodes Exercices résolus. [Jacques Mesplède](#). Les nouveaux Précis Bréal, Bréal éditions, 2000.
9. Thermodynamique Chimique : Cours, exercices et problèmes corrigés. [C. Moreau J.-P Payen](#). Collection Belin sup, 1996.
10. Thermodynamique cinétiques Chimiques. Prépas PCSI-PC 1^{ère} et 2^{ème} années. Précis de Chimie. Cours et Exercices résolus. [J. Mesplède](#) et [J.-L. Queyerel](#). Bréal éditions, 1996
11. Thermodynamique cinétique chimique : Travaux dirigés de Chimie, Exercices et Problèmes dirigés et résolus, Tome 2. [M. Le Van](#), 1994.
12. Thermodynamique cinétiques chimique : Précis de chimie cours, exercices résolus. [J. Mesplède](#) et [J.-L. Queyerel](#). éditions Bréal, 1993.

Thermodynamique Chimique

Sommaire

- Chapitre 1. Rappel des principes de thermodynamique
- Chapitre 2. Gaz réels
- Chapitre 3. Diagramme de phase de corps pur
- Chapitre 4. Grandeurs molaires partielles
- Chapitre 5. Potentiel chimique : Définition et intérêt
- Chapitre 6. Solutions idéales
- Chapitre 7. Solutions réelles
- Chapitre 8. Lois des solutions diluées (Propriétés colligatives)
- Chapitre 9. Diagramme de phases des systèmes binaires
liquide-solide
- Chapitre 10. Applications des diagrammes liquide-vapeur :
distillation fractionnée

Introduction

La thermodynamique chimique est la science qui étudie les propriétés énergétiques des systèmes simples, binaires et complexe (corps simples, des mélanges et des solutions...)

Elle se propose d'évaluer les échanges d'énergie et de matière entre le milieu extérieur et les systèmes.

Elle sert, par exemple à :

- prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre ;
- prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément
- permettre de juger la qualité de production dans un procédé industriel et des améliorations possibles ;
- Elle est également nécessaire pour le calcul d'avant-projet d'un nouveau dispositif industriel....

Introduction

La thermodynamique en générale aide à comprendre la nature qui nous entoure;

Elle est à la base de très nombreuses industries comme:



Industrie agroalimentaire



Industrie pétrolière



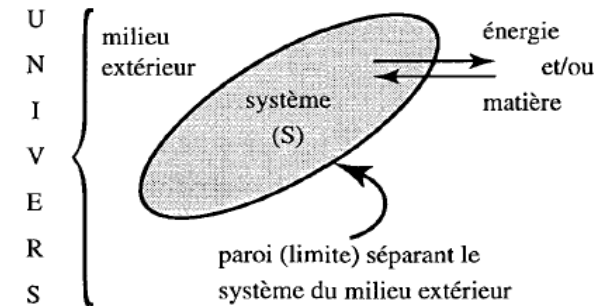
Industrie pharmaceutique



L'eau potable

1.1. Système

Un système: un ensemble de corps limité par une surface à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur. L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers.



Système ouvert

peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur

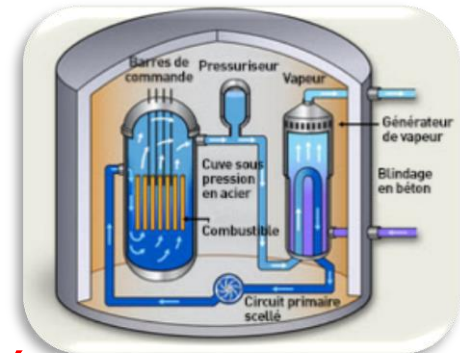
Ex: Univers



Système isolé

ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur

Ex: Réacteur fermé



Système fermé

peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur

Ex: Réfrigérateur



Système adiabatique

ne peut pas échanger d'énergie avec le milieu extérieur

Ex: Thermos



1.2. Variables d'état (paramètres d'état ou grandeurs d'état)

Variables d'état

Variables extensives:

- ✓ proportionnelles à la quantité de matière du système
- ✓ additives

Exemples

Masse m ,
Nombre de moles n_i ,
Volume V ,
Fonctions d'états: $U, S, H, G, F, \dots$

Variables intensives :

- ✓ indépendantes de la quantité de matière du système
- ✓ ne sont pas additives

Exemples

Température T ,
Pression P ,
Concentration C_i ,
Masse volumique ρ ,
Grandeurs molaires: $V_m, C_p, U_m, S_m, \dots$

1.3. Fonctions d'état

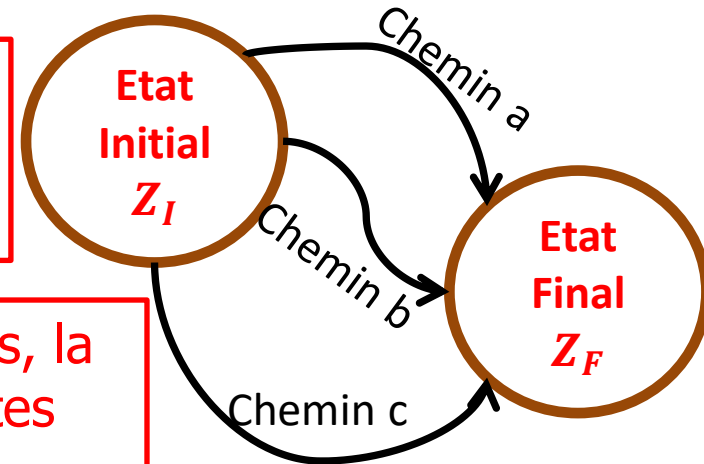
- Les fonctions d'état décrivent le système et permettent de prévoir son état d'évolution lorsqu'il passe de l'état initial vers l'état final.
- Elles s'expriment en fonction des variables d'état ($T, P, V, \dots$).

Propriétés caractéristiques d'une fonction d'état

- la fonction d'état est une fonction extensive
- La variable dZ de la fonction d'état Z est une différentielle totale exacte :

- Z ne dépend que l'EI et de l'EF et non du chemin suivi : $\Delta Z = Z_F - Z_I$
quelque soit le chemin suivi: a ou b ou c

- Si le système est découpé en plusieurs parties, la fonction d'état totale Z est la somme de toutes les autres fonctions partielles :
$$Z = \sum Z_i = Z_1 + Z_2 + Z_3 \dots$$



Exemples:

- ✓ U, H, G, S, F : sont des fonctions d'états
- ✓ W, Q : ne sont pas des fonctions d'états

1.4.Transformation ou processus

Si un **système S** à l'état **S₁** au temps **t₁** passe à l'état **S₂** au temps **t₂**, on dit qu'il a subi une transformation.

Les transformations peuvent être classées en 2 catégories :

✚ **Une transformation réversible** (lente, idéale, imaginaire,...): une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'état d'équilibre

✚ **Une transformation irréversible** (naturelle, réelle, spontanée, rapide, brutale, brusque, ou rapide.....): une transformation pour laquelle le passage du système de l'EI à l'EF se fait en une (ou plusieurs) étape(s), mais sans retour à l'EI.

Il existe des transformations:

Transformations	Signification
Isotherme	transformation à température constante ($T = cte$)
Monotherme	transformation pour laquelle ($T_{initiale} = T_{finale}$)
Isobare	transformation à pression constante ($P = cte$)
Isochore	transformation à volume constant ($V = cte$)
Adiabatique	transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur. ($Q = 0$)
cyclique	Suite de transformation telles que l'EF est identique à l'EI.

1.5. 1^{er} principe de la thermodynamique

Le 1^{er} principe de la thermodynamique, encore appelé principe de conservation de l'énergie peut s'exprimer de plusieurs façons:

✚ **L'énergie se conserve** : elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer.

✚ II existe une fonction d'état extensive appelée **énergie interne (U)**.

✚ La variation de l'énergie interne $\Delta U_{\text{ystème}}$ d'un système au cours d'une transformation est égale à la somme du travail (W) et de la chaleur (Q) échangés avec le milieu extérieur:

$$\Delta U_{\text{ystème}} = U_{EF} - U_{EI} = Q_{\text{échangée}} + W_{\text{échangé}}$$

✚ Pour indiquer le caractère de fonction d'état de U nous écrirons, pour une variation infinitésimale : $dU_{\text{ystème}} = \delta Q_{\text{échangée}} + \delta W_{\text{échangé}}$

dU est une fonction différentielle totale exacte.

δQ et δW ne sont pas des fonction différentielles totales exactes.

1.5.1. Application du 1er principe de la thermodynamique

A) Transformation cyclique

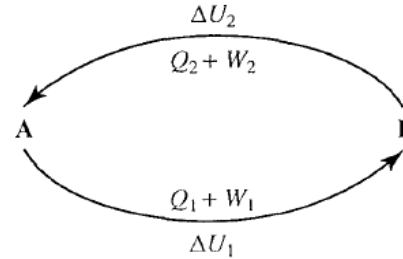
Au cours d'une transformation cyclique, le système revient à l'état initial:

$$\Delta U = U_A - U_A = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = (Q_1 + W_1) + (Q_2 + W_2) = 0$$

$$\Rightarrow (Q_1 + W_1) = -(Q_2 + W_2)$$

$$\Rightarrow \Delta U_1 = -\Delta U_2$$

$$\Rightarrow \Delta U_{AB} = -\Delta U_{BA}$$



B) Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$) :

$$dU = \delta Q + \delta W = -P_{ext} dV$$

C) Transformation à volume constant

Le travail est nul: $\delta W = -P_{ext} dV = 0$ (car $V = cte$)

La variation d'énergie interne se réduit à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q \text{ et } \Delta U = Q_V$$

1.5.1. Application du 1er principe de la thermodynamique

D) Transformation à pression constante: l'Enthalpie

A $P = \text{cte}$, la transformation élémentaire : $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$

Pour une évolution entre 2 états:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P\Delta V = Q_p - PV_2 + PV_1$$

Soit: $Q_p = U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1)$

On définit donc : $H_2 = U_2 + PV_2$ et $H_1 = U_1 + PV_1$

Donc, la quantité de chaleur échangée sous $P = \text{cte}$ est égale à la variation d'une nouvelle fonction, définie par : $H = U + PV$

✚ Cette nouvelle fonction, appelée **enthalpie**, est une fonction d'état.

✚ **L'enthalpie H** est une fonction extensive;

A $P = \text{cte}$, il s'écrit dans une transformation élémentaire:

$$\delta Q_p = dH = dU + d(PV) = dU + PdV$$

1.5.1. Application du 1er principe de la thermodynamique

E) Capacité Calorifique molaire d'une substance

- ✚ C'est la chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'une mole d'une substance pure.
- ✚ Elle est mesurée à $P = \text{cste}$ (C_P) ou à $V = \text{cste}$ (C_V).
- ✚ Les capacités calorifiques molaires C_P et C_V d'un corps pur sont respectivement les dérivées de son enthalpie et de son énergie interne par rapport à la température:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \frac{\delta Q_P}{\delta T} = \frac{dH}{dT}$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \frac{\delta Q_V}{\delta T} = \frac{dU}{dT}$$

La quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la T de n moles d'un corps pur de T_1 à T_2 sera :

A $P = \text{cte}$

$$\delta Q_P = dH = C_P dT$$



$$\Delta H = Q_P = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

A $V = \text{cte}$

$$\delta Q_V = dU = C_V dT$$



$$\Delta U = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Les C_P ou C_V sont des fonctions de la T :

$$C_P = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

1.6. 2^{ème} principe de la thermodynamique -Entropie

- ✚ Le 2^{ème} principe de la thermodynamique traduit l'effet du facteur de **désordre** pour une transformation spontanée.
- ✚ Ce principe affirme que tout système est caractérisé par une fonction d'état extensive appelée **entropie** et notée **S** .
- ✚ Lors d'une transformation infinitésimale la variation d'entropie $dS_{\text{système}}$ est la somme de l'entropie $dS_{\text{irréversible (créée)}}$ dans le système et l'entropie échangée $dS_{\text{échangée}}$ entre ce système et le milieu extérieur :
$$dS_{\text{système}} = dS_{\text{échangée}} + dS_{\text{irréversible (créée)}}$$

$$dS_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q_{\text{échangée}}}{T}$$

$\delta Q_{\text{échangée}}$: la quantité élémentaire de chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur à la température T

$$dS_{\text{créée}} = \frac{\delta Q_{\text{créée}}}{T}$$

- ✚ Entropie créée est toujours positive pour une transformation irréversible $dS_{\text{créée}}^{\text{irréversible}} > 0$
- ✚ Entropie créée est nulle pour une transformation réversible : $dS_{\text{créée}}^{\text{réversible}} = 0$

1.6. 2^{ème} principe de la thermodynamique -Entropie

Conséquences :

Pour une transformation réversible:

Donc:

$$dS_{\text{systeme}} - \frac{\delta Q_{\text{échangée}}^{\text{réversible}}}{T} = dS_{\text{créée}}^{\text{réversible}} = 0$$

$$dS_{\text{systeme}} = dS_{\text{échangée}}^{\text{réversible}} = \frac{\delta Q_{\text{échangée}}^{\text{réversible}}}{T}$$

Pour une transformation irréversible:

Donc:

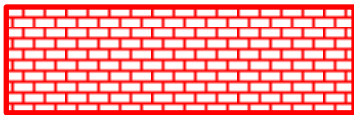
$$dS_{\text{systeme}} - \frac{\delta Q_{\text{échangée}}^{\text{irréversible}}}{T} = dS_{\text{créée}}^{\text{irréversible}} > 0$$

$$dS_{\text{systeme}} > dS_{\text{échangée}}^{\text{irréversible}} = \frac{\delta Q_{\text{échangée}}^{\text{irréversible}}}{T}$$

Signification physique de l'entropie :

L'entropie S mesure le désordre d'un système : plus le désordre d'un système augmente plus l'entropie croît.

Pour une substance donnée, les particules sont plus ordonnées à l'état solide qu'à l'état liquide. Le désordre est maximal à l'état gazeux :



Solide



Liquide



Gaz

(S) Désordre ↑
Ordre ↓

Etat physique de la matière et désordre

1.7. 3ème principe de la thermodynamique –Entropie Absolue

A la température du zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle:

$$S_0 (0\text{K, corps pur}) = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

1.8. Energie libre ou Fonction de Helmholtz

On définit par: $F = U - TS$: une fonction appelée **énergie libre** (ou **fonction de Helmholtz**) et notée F .

+ **L'énergie libre** (F) est une fonction d'état car elle est définie à partir de 2 fonctions d'état (U et S) et une variable d'état (T).

+ La variation élémentaire dF de la fonction F s'écrit : $dF = d(U - TS)$

$$dF = dU - SdT - TdS = \delta W + \delta Q - SdT - TdS$$

$$dF = -PdV + TdS - SdT - TdS$$

$$dF = -PdV - SdT$$

+ La différentielle de la fonction d'état F en fonction de V et T s'écrit donc:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT$$

Avec

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$$

1.9. Enthalpie libre ou Fonction de Gibbs G

On définit par: $G = H - TS$: une fonction appelée **enthalpie libre** ou **fonction de Gibbs** et notée G .

✚ **L'enthalpie libre G** est une fonction d'état car elle est définie à partir de 2 fonctions d'état (H et S) et une variable d'état (T).

✚ La variation élémentaire dG de la fonction G s'écrit : $dG = d(H - TS)$

$$dG = dH - TdS - SdT = d(U + PV) - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta W + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Avec

$$\delta W = \delta W_P + \delta W'$$

$$\delta W_P = -P_{ext}dV : \text{travail de la force de pression extérieure}$$

$$\delta W' = 0 : \text{travail des autres forces extérieure}$$

et

$$\delta Q = TdS : \text{application du 2}^{\text{ème}} \text{ principe de la thermodynamique}$$

Donc

$$dG = -PdV + \cancel{TdS} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

1.9. Enthalpie libre ou Fonction de Gibbs G

$$dG = VdP - SdT$$

La différentielle de la fonction d'état G en fonction de P et T s'écrit donc:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

Donc

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

1.10. Relation de Gibbs-Helmholtz

On a : $G = H - TS$ nous obtenons : $H = G + TS$

D'autre part , on a : $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ D'où $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$

Si l'on multiplie chaque membre de cette dernière équation par $-\frac{1}{T^2}$:

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{T}{T^2} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = G \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right)_P + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P$$

Nous obtenons la **relation de Gibbs-Helmholtz** :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

ou bien

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

1.11. Variations des fonctions thermodynamique avec T, P et V pour un système fermé de composition constante

a) Quantité de chaleur

Si un système fermé subit une transformation infinitésimale au cours de laquelle, la **quantité de chaleur δQ** est échangée avec l'extérieur.

δQ peut s'exprimer en fonction de deux variables thermodynamiques:

$$\delta Q(T, V) = c_v dT + l dV$$

$$\delta Q(T, P) = c_p dT + h dP$$

$$\delta Q(P, V) = \lambda dP + \mu dV$$

Les coefficients calorimétriques **l, h, α et μ** peuvent être donnés en fonction les coefficients calorifiques **c_v et c_p** :

$$l = (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$h = (c_v - c_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$$

$$\lambda = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$\mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

1.11. Variations des fonctions thermodynamique avec T, P et V pour un système fermé de composition constante

b) Energie interne (U)

La variation infinitésimale de la fonction d'état de **l'énergie interne** dU s'écrit en fonction de l'entropie (S) et le volume (V) :

$$dU(S, V) = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

c) Enthalpie (H)

La variation infinitésimale de la fonction d'état de **l'enthalpie** dH s'écrit en fonction de l'entropie (S) et le volume (P) :

$$dH(S, P) = TdS + VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$$

1.11. Variations des fonctions thermodynamique avec T, P et V pour un système fermé de composition constante

d) Energie libre (F)

La variation infinitésimale de la fonction d'état de **l'énergie libre** dF s'écrit en fonction de **la température** (T) et **la volume** (V) :

$$dF(V, T) = -P dV - S dT = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = -S$$

e) Enthalpie libre (G)

La variation infinitésimale de la fonction d'état **de l'enthalpie libre** dG s'écrit en fonction de la température (T) et la pression (P) :

$$dG = V dP - S dT = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

1.11. Relations thermodynamique

Les variations des fonctions $\delta Q, dU, dH, dG$ en fonctions des variables d'état

Fonctions	Variables	Relations	
Quantité de chaleur (Q)	$\delta Q(T, V) = c_v dT + l dV$ $\delta Q(T, P) = c_p dT + h dP$ $\delta Q(P, V) = \lambda dP + \mu dV$	$l = (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$ $h = (c_v - c_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$	$\lambda = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$ $\mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$
Energie interne (U)	$dU(S, V) = T dS - P dV$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$
Enthalpie (H)	$dH(S, P) = T dS + V dP$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$
Energie libre (F)	$dF(T, V) = -P dV - S dT$	$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$
Enthalpie libre (G)	$dG(T, P) = V dP - S dT$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$