

*UE Pharmacie - Chimie – Chimie physique*

---

Chapitre 2 de thermochimie :

# Les fonctions d'état et les 3 principes de la thermodynamique

Pierre-Alexis GAUCHARD

Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

---

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Chapitre 2 de thermochimie.  
Les fonctions d'état et les trois principes de  
la thermodynamique

**I. Objectifs de la thermochimie**

**II. L'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$**

**III. L'entropie  $S$  et l'enthalpie libre  $G$**

**IV. Grandeurs de réaction**

# I. Objectifs de la thermochimie

*Prévoir l'évolution d'un système*

Peut-il évoluer?

Si oui,

- ✓ quels sont les échanges d'énergie associés?
- ✓ quel est l'état final du système?

## II. L'énergie interne $U$ et l'enthalpie $H$

**II.1) 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique**

**II.2) Cas particuliers de transformation**

**II.3) Capacité calorifique à pression constante**

## II.1) 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

L'énergie d'un système isolé se conserve. Elle ne peut être ni créée ni détruite (par contre elle se transforme). Pour des sous-systèmes de l'univers (seul système rigoureusement isolé), l'énergie est échangée sous forme de transfert thermique et de travail.

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état conservative, homogène à une énergie, appelée énergie interne et notée  $U$ , telle que  $\Delta U = W + Q$  (ou  $dU = \delta Q + \delta W$ ).

$Q$  : transfert thermique avec le milieu extérieur  
 $W$  : travail échangé avec le milieu extérieur

## II.2) Cas particuliers de transformation

Cas où n'intervient que le travail des forces de pression (  $\delta W = -P.dV$  )

✓ Transformation isochore (à volume constant)  $\rightarrow W = 0$

$$\Delta U = Q_v$$

✓ Transformation isobare (ou même monobare)  $\rightarrow (W = -P.\Delta V)$

$$\Delta U = Q_p - P.\Delta V$$

En posant  $H = U + PV$ ,  $\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$  d'où  $\Delta H = Q_p$

$H = U + PV \rightarrow$  fonction d'état enthalpie

## II.3) Capacité calorifique à pression constante

Pour un constituant,  $H_m = H/n$  ( $H_m$  en  $J \cdot mol^{-1}$ )

A pression constante 
$$\Delta H_m(T) = \int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right) \times dT = \int_{T_i}^{T_f} C_P \times dT$$

$C_P$  : capacité calorifique molaire à pression constante ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

A pression constante

$$\Delta H_m = C_P \times (T_f - T_i) \quad \Delta H_m = \frac{\Delta H}{n} = \frac{Q_P}{n} \quad C_P = \frac{1}{n} \times \frac{Q_P}{T_f - T_i}$$

## III. L'entropie S et l'enthalpie libre G

**III.1) 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique**

**III.2) 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique**

**III.3) L'enthalpie libre G**



## III.1) 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

Il postule l'existence d'une fonction d'état non conservative, appelée entropie et notée  $S$ ,

telle que pour une évolution infiniment petite  $dS = \delta_e S + \delta_i S$

avec  $\delta_e S = \delta Q/T$  (entropie d'échange)

et avec  $\delta_i S$  entropie de création (créée à l'intérieur du système par suite d'une évolution irréversible).

$$\delta_i S \geq 0$$

Pour un système isolé ,  $\Delta S \geq 0$

Attention à l'unité :  $S$  est en  $J.K^{-1}$

## III.2) 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

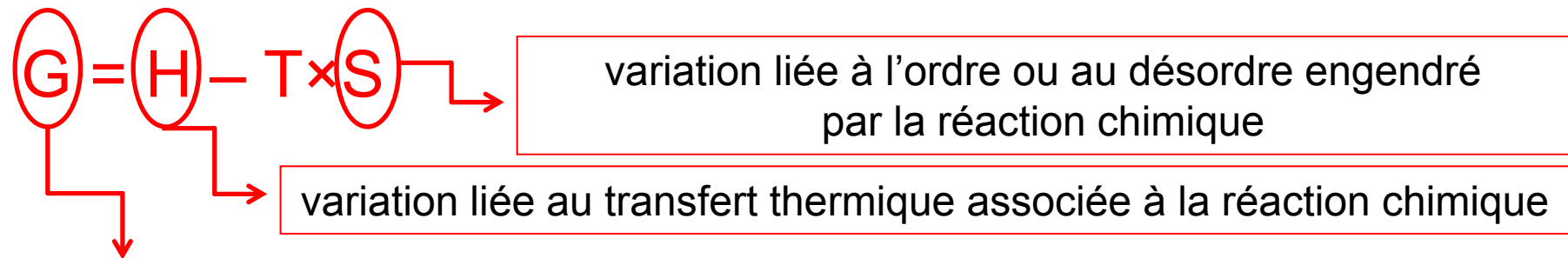
On peut montrer que l'entropie d'un système est liée à l'état de désorganisation de celui-ci. Plus un système est désordonné et plus l'entropie est grande.

Au zéro absolu ( $T = 0 \text{ K}$ ), tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle.

Les gaz ont des entropies plus élevées que les liquides et les solides.

# III.3) L'enthalpie libre G

Enthalpie libre ou énergie de Gibbs



Variation de  $G$  = variation d'énergie liée à une réaction chimique :  $G$  doit diminuer ( $\Delta G < 0$ ) pour que l'énergie globale du système fermé en réaction chimique diminue

$\Delta G < 0$  pour une réaction chimique spontanée

→ prise en compte de  $\Delta H$  et de  $-\Delta S$

*Système fermé siège d'une réaction chimique*

$\Delta H = Q_p < 0$  pour une réaction chimique qui conduit à une libération de chaleur

$\Delta H = Q_p > 0$  pour une réaction chimique qui conduit à une absorption de chaleur

$\Delta S > 0$  pour une réaction chimique qui conduit à une désorganisation du système

$\Delta S < 0$  pour une réaction chimique qui conduit à une organisation du système

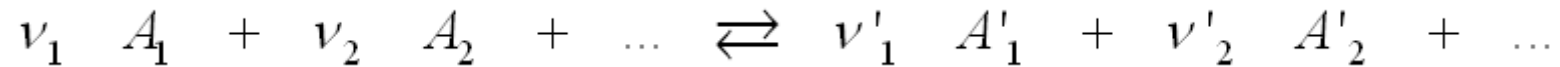
## IV. Grandeurs de réaction

**IV.1) Définition d'une grandeur de réaction**

**IV.2) Grandeurs de réaction des fonctions d'état H, S et G**

## IV.1) Définition d'une grandeur de réaction

Système fermé siège d'une réaction chimique



Toutes les quantités de matière ne dépendent que d'une variable extensive, l'avancement de la réaction :  $\xi$

Soit  $X$  une fonction extensive du système (volume, fonctions d'état)

On appelle grandeur de réaction la variable intensive  $\Delta_r X$  telle que :

$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

## IV.2) Grandeurs de réaction des fonctions d'état H, S et G

H (en J)  $\rightarrow$   $\Delta_r H$  (en J.mol<sup>-1</sup>) : enthalpie de réaction

$\Delta_r H$  : renseigne sur le transfert thermique associé à une réaction

$\Delta_r H < 0$  : réaction exothermique  $\rightarrow$  la réaction chimique dégage de la chaleur

$\Delta_r H > 0$  : réaction endothermique  $\rightarrow$  la réaction chimique absorbe de la chaleur

S (en J.K<sup>-1</sup>)  $\rightarrow$   $\Delta_r S$  (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) : entropie de réaction

$\Delta_r S$  : renseigne sur l'organisation/désorganisation associée à une réaction

$\Delta_r S < 0$   $\rightarrow$  la réaction chimique conduit à une organisation du système

$\Delta_r S > 0$   $\rightarrow$  la réaction chimique conduit à une désorganisation du système

G (en J)  $\rightarrow$   $\Delta_r G$  (en J.mol<sup>-1</sup>) : enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$$

$\Delta_r G$  : renseigne sur la faisabilité d'une réaction

$\Delta_r G < 0$  : réaction exergonique  $\rightarrow$  la réaction chimique se fait spontanément

$\Delta_r G > 0$  : réaction endergonique  $\rightarrow$  la réaction chimique ne se fait pas

# CQFR

Les différentes fonctions d'état et les relations entre elles

Les différentes grandeurs de réaction, formes intensives des fonctions d'état.

- ✓ Signification du signe de  $\Delta_r H$
- ✓ Signification du signe de  $\Delta_r S$
- ✓ Relation  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$
- ✓ Signification du signe de  $\Delta_r G$

# Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.