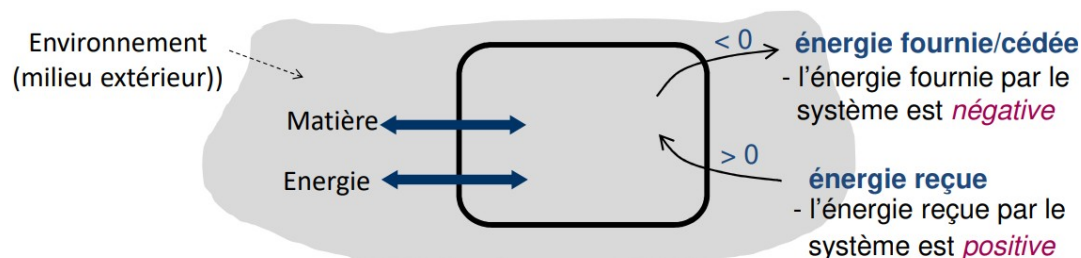


Thermodynamique – Fiche de cours

1. Définition

Un système thermodynamique est une partie de l'univers que l'on sépare du reste de l'univers (appelé milieu extérieur)

- Système thermodynamique ouvert : peut échanger de la matière avec le milieu extérieur
- Système thermodynamique fermé : ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur
- Système thermodynamique isolé : ne peut pas échanger de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur



2. Premier principe de la thermodynamique

a. Définition

$$\Delta E = \Delta U = W + Q$$

ΔE : variation d'énergie (unité en Joule)

W : travail mécanique (unité en Joule)

Q : transfert thermique (unité en Joule)

b. Travail

Le travail W est lié à la variation du volume d'un système thermodynamique (exemple le piston d'un moteur)

c. Transfert thermique

Le transfert thermique est une grandeur algébrique :

- $Q > 0$ lorsque le système reçoit de l'énergie
- $Q < 0$ lorsque le système perd de l'énergie

d. Cas particuliers

- Pour un cycle thermodynamique $\Delta U = 0$
- Pour une transformation isotherme $\Delta U = 0$
- Pour un système fermé $\Delta U = 0$

3. Deuxième principe de la thermodynamique

a. Définition

L'entropie est une fonction exprimant le taux de désordre dans l'univers

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{système} + \Delta S_{extérieur} \geq 0$$

b. Propriétés

- système inversible : $\Delta S_{total} = 0$
- système non inversible $\Delta S_{total} > 0$
- système isolé (augmentation du désordre) : $\Delta S_{système} > 0$
- système non isolé (augmentation de l'ordre) : $\Delta S_{système} < 0$

4. Enthalpie et enthalpie libre

a. Enthalpie

- Définition

L'enthalpie est une fonction thermodynamique et permet d'étudier les propriétés des réactions : $H=U+PV$

- Propriétés

$\Delta H > 0$ réaction endothermique $\Delta H < 0$ réaction exothermique

A pression constante $Q = \Delta H$

b. Enthalpie libre

- Définition

L'enthalpie libre est une fonction thermodynamique et permet d'étudier le sens d'évolution d'un système thermodynamique

$$G = H - TS \quad ; \text{ à T et P fixées } \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- Propriétés

$\Delta G < 0$ réaction exergonique (réaction spontanée)

$\Delta G = 0$ système à l'équilibre (pas d'évolution)

$\Delta G > 0$ réaction endergonique (réaction provoquée)

c. Enthalpie libre réactionnelle

On appelle $\Delta_r G^0$ l'enthalpie libre standard d'un corps définie dans les conditions suivantes :

- état physique le plus stable

- T fixée, à P=1 bar, C=1 mol.L⁻¹

$$\text{Si l'on a } aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

A l'équilibre : $\Delta_r G = 0$ et $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

$\Delta_r G^0$ et $\Delta_r G$ sont du même signe

d. Réactions couplées

Certaines réactions biochimiques non spontanées (endergoniques) sont rendues possibles grâce à l'apport énergétique d'autres réactions exergoniques.

Ces réactions sont dites couplées

5. Déplacement des équilibres

a. Loi de Le Chatelier

Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer partiellement aux changements qu'on lui impose jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre.

b. Augmentation de la température

Déplacement de l'équilibre dans le sens pour lequel la chaleur est la plus faible (ou l'enthalpie est la plus grande)

c. Augmentation de la pression

Déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz

d. Augmentation des concentrations

Déplacement de l'équilibre dans le sens qui favorise sa disparition