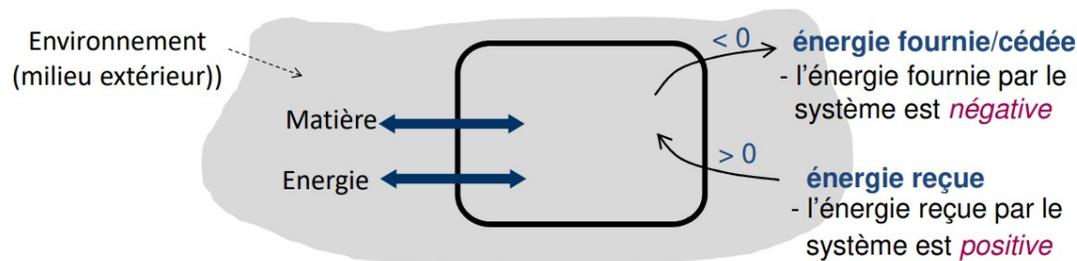


# Thermodynamique – Fiche de cours

## 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

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

$\Delta E$  : 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<sup>-1</sup>

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

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