



Thermodynamique

Energie interne, chaleur, système et environnement

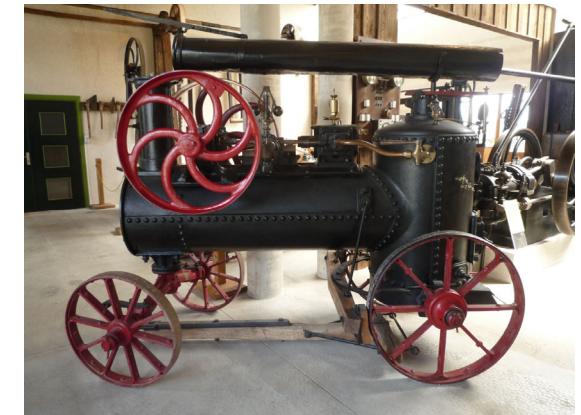
Premier principe et Enthalpie

Second principe et Entropie

Spontanéité et Energie de Gibbs

Thermodynamique classique

- Développée au XIXème siècle pour étudier le rendement des machines à vapeur.
- Décrit empiriquement les propriétés macroscopiques des systèmes à l'équilibre.
- Se base sur 3 (ou 4) principes et des relations mathématiques simples.



Toutefois peut être assez difficile à appliquer correctement...

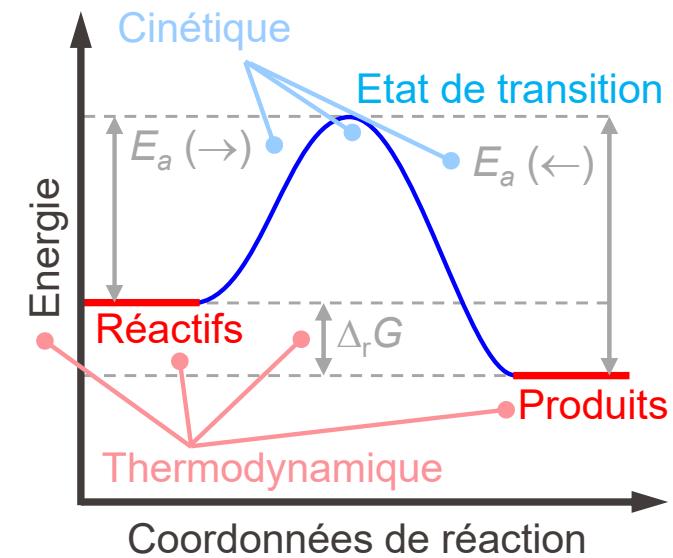
- Conventions très importantes (signes, état standard) mais pas toujours clairement notées.
- Limites du système pas toujours bien définies (voir définitions système + environnement).

Thermodynamique statistique

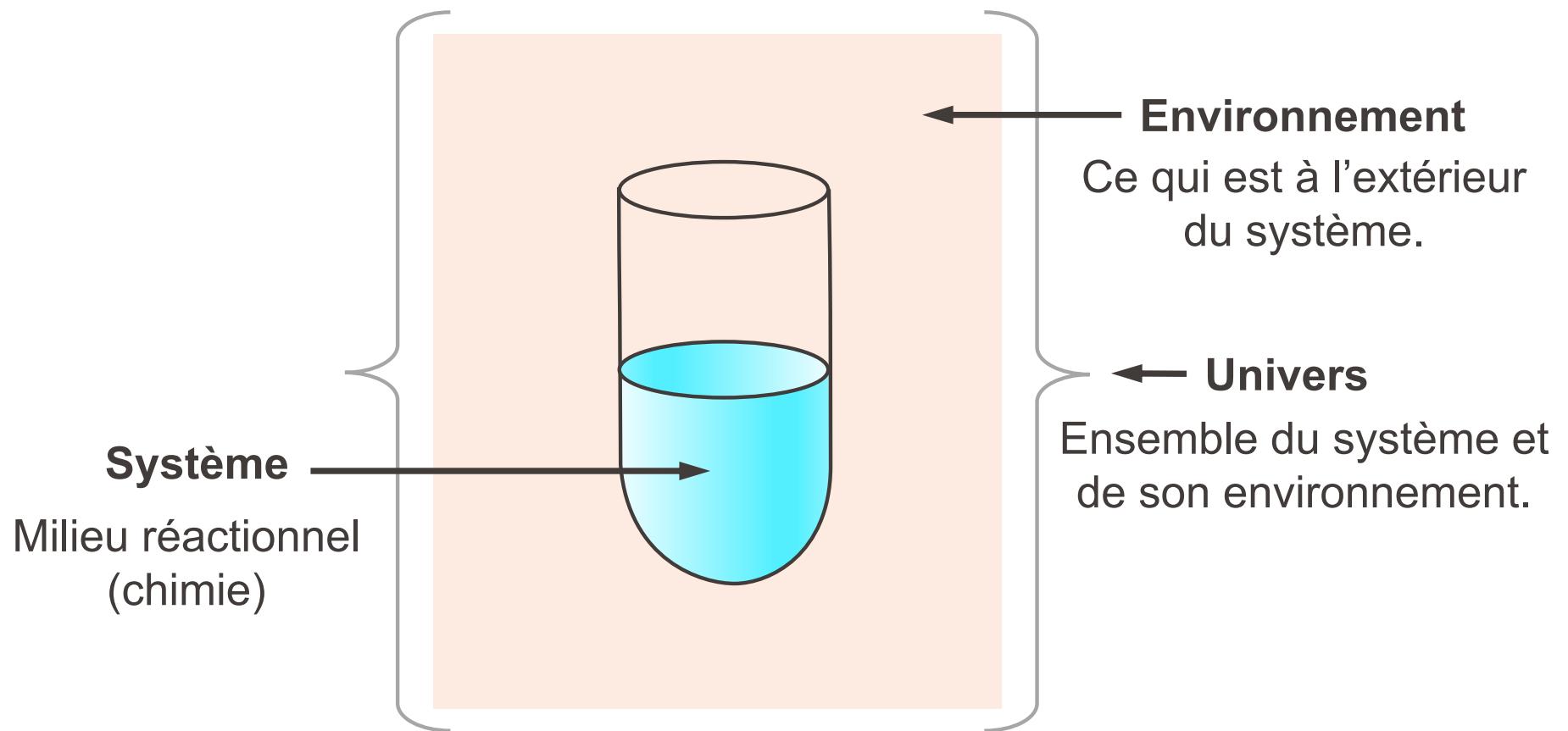
- Interprétation moléculaire de la thermodynamique classique

Particularité de la thermodynamique chimique

- On considère un nombre réduit de fonctions et on s'intéresse à leur variation lors d'une réaction chimique:
 - $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$ calculés à partir de valeurs tabulées
 - $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ mesurées dans des conditions standard (réactifs et produits purs à l'état standard, 1 bar, souvent à 298 K)
- Ces fonctions sont des variables d'états. Leur valeur ne dépend pas du chemin parcouru, mais uniquement de l'état initial et de l'état final du système.
- Complémentaire à la cinétique chimique (vitesse des réactions, état de transition, voir § cinétique).
- Permet de prévoir si une réaction est spontanée et de déterminer la composition à l'équilibre. On pourra aussi savoir comment va évoluer l'équilibre si on modifie certaines conditions (température, pression).

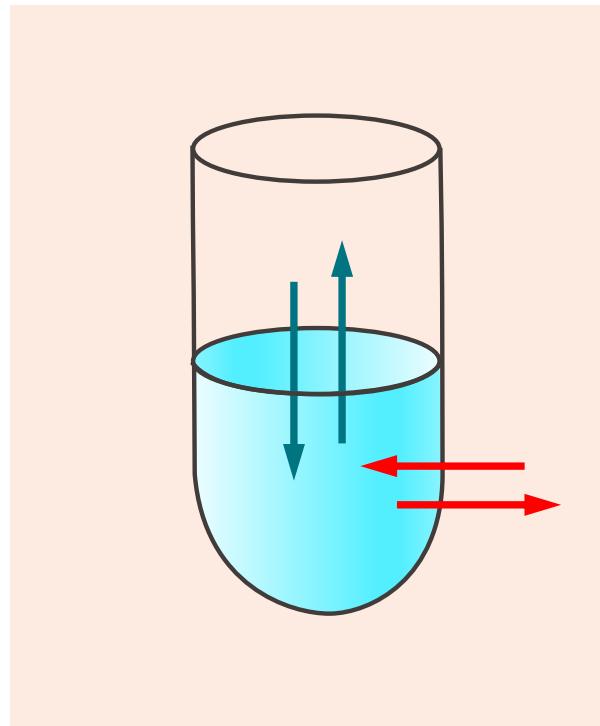


Système, environnement et univers

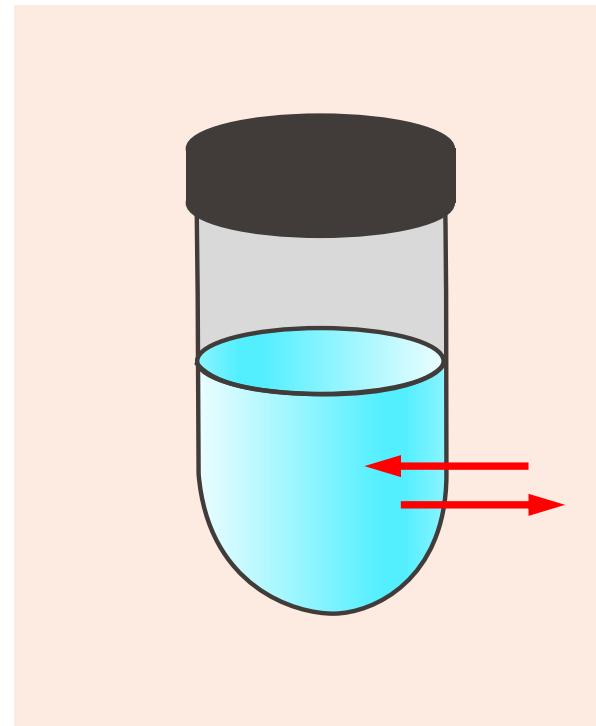


Différents types de systèmes

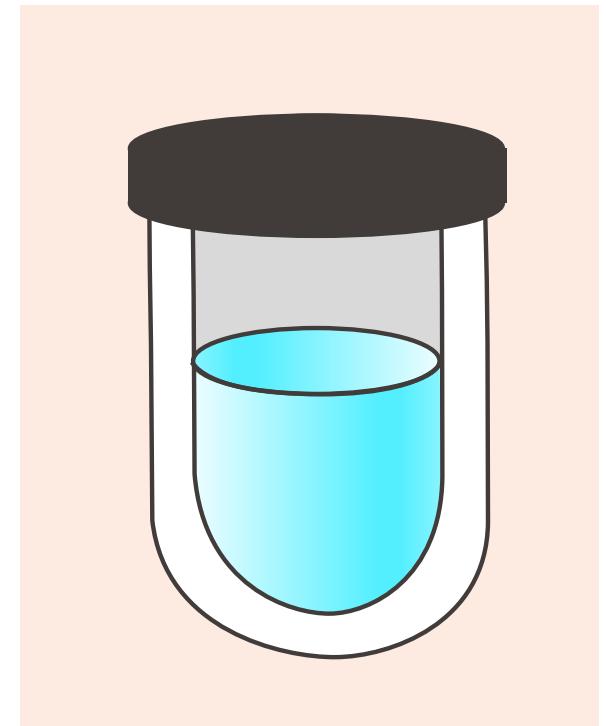
Ouvert



Fermé



Isolé



→ Echange de matière

→ Echange d'énergie

Processus adiabatique
Sans échange de chaleur

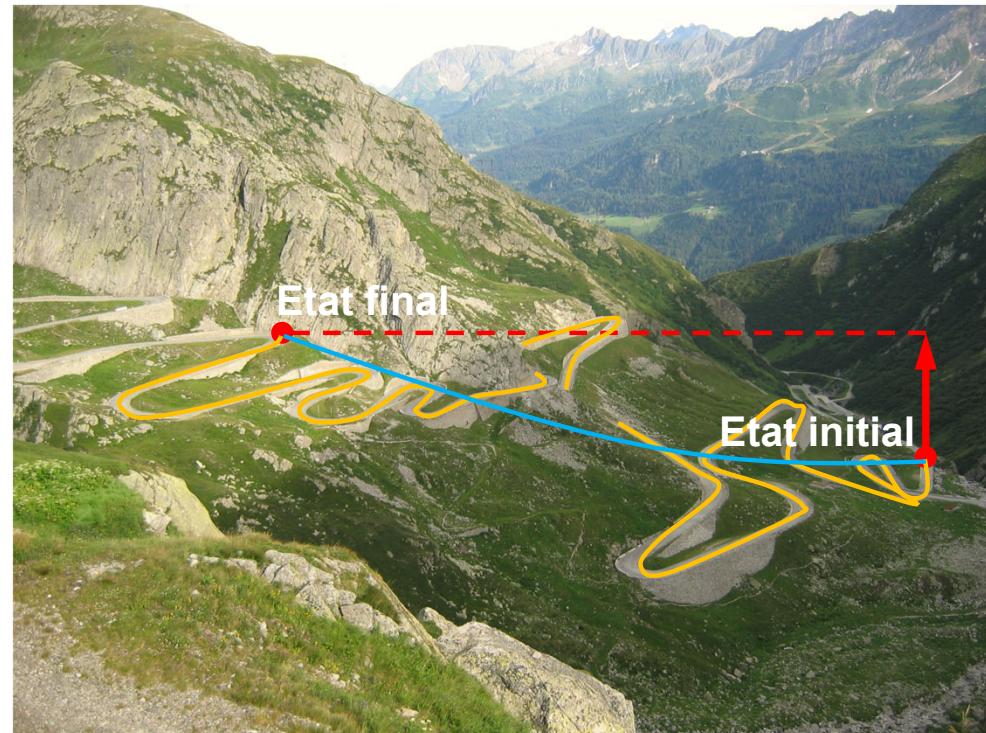
Fonction d'état

- Décrit l'état du système.
- Ne dépend que de l'état du système et est indépendant de la manière dont cet état a été atteint.

Exemples de fonctions d'états:

- Altitude
- Energie potentielle
- Température, pression, volume, quantité de matière

Le travail fourni, le temps et la chaleur dissipée ne sont pas des fonctions d'état.



Equation d'état

- Relation qui lie des variables d'état entre elles.

$$\text{Ex : } pV = nRT$$

Extensivité et intensivité

- Une variable ou une fonction d'état est soit extensive, soit intensive.
- Une propriété intensive a une valeur qui est indépendante de la taille du système. Si on prend une partie du système, la valeur sera la même.
 - Exemples : Température, pression, concentration, point de fusion
- Une propriété extensive a une valeur qui dépend de la taille du système ou de la quantité de matière dans le système. Les propriétés extensives sont additives.
 - Exemples : Volume, masse, quantité de matière, énergie interne

Energie interne, U

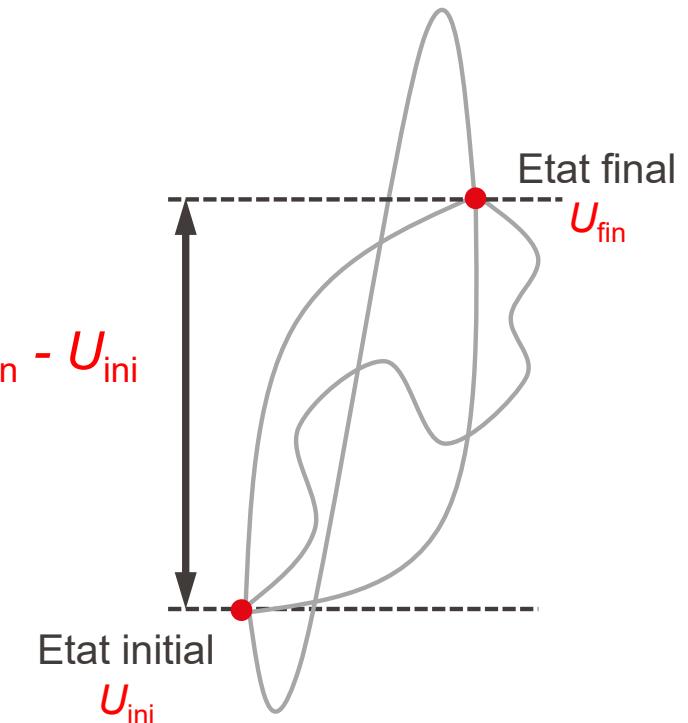
Pour une quantité donnée de substance (échantillon) :

U = somme de toutes les énergies des entités élémentaires (i) du système.

$$U = \sum_i E_{cin_i} + \sum_i E_{pot_i} \quad \Delta U = U_{fin} - U_{ini}$$

C'est l'énergie intrinsèque du système (énergie potentielle et cinétique). (Ne contient pas l'énergie cinétique ou potentielle du système macroscopique.)

L'énergie interne U est une valeur absolue non-mesurable. On peut par contre mesurer le **changement d'énergie interne ΔU** .



ΔU est indépendant du chemin suivi pour passer d'un état initial à un état final.

Premier principe de la thermodynamique

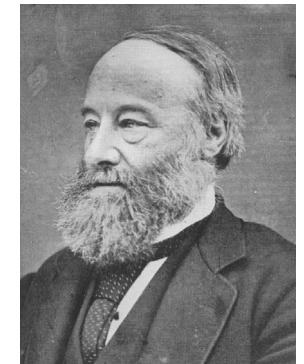
Durant une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni.

$$\Delta U = W + Q$$

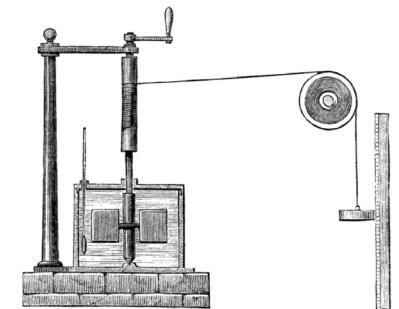
(Limite $\Delta U \rightarrow 0 : dU = \delta W + \delta Q$)

Variation de l'énergie interne du système = Energie fournie au système sous forme de travail + Energie fournie au système sous forme de chaleur

L'énergie est conservée.
Elle ne peut être ni créée, ni détruite.



James Prescott Joule
1818-1889



Appareil de Joule pour mesurer la quantité de chaleur associée à un travail mécanique.

Convention de signes

L'énergie **reçue par le système** (sous forme de chaleur ou de travail) est **positive**.

L'énergie **cédée par le système** à l'environnement est **négative**.

Premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U_{\text{système}} = Q + W$$

U est une fonction d'état mais pas Q ni W

$\Rightarrow \Delta U$ ne dépend pas du chemin entre l'état initial et final contrairement à la chaleur Q et au travail W .

Chaleur fournie au système + travail réalisé sur ce système = augmentation de l'énergie interne du système.

Conservation de l'énergie et environnement

Corollaire 1 :

$$\Delta U_{\text{environnement}} = -Q + -W$$

Chaleur fournie à l'environnement par le système et travail fait par le système sur l'environnement.

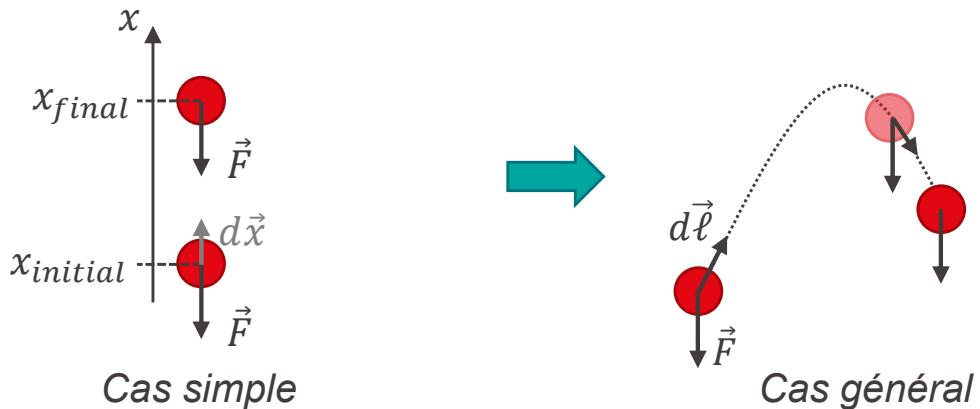
Corollaire 2 :

$$\Delta U_{\text{univers}} = \Delta U_{\text{système}} + \Delta U_{\text{environnement}} = 0$$

L'énergie de l'univers est constante (l'énergie de tout système isolé est constante).

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

$$W = \int_{x_{initial}}^{x_{final}} \vec{F} \cdot d\vec{x}$$



Soit une force extérieure \vec{F} qui s'applique sur le système. Lorsque le point d'application de cette force se déplace d'une distance $d\vec{x}$ dans le système :

- Si \vec{F} et $d\vec{x}$ pointent dans la même direction, $\delta W > 0$
⇒ Le système reçoit le travail de la force extérieur (le travail s'ajoute au système).
- Si \vec{F} et $d\vec{x}$ pointent dans des directions opposées, $\delta W < 0$
⇒ Le système cède le travail de la force extérieur à l'environnement (énergie perdu par le système pour contrer la force).

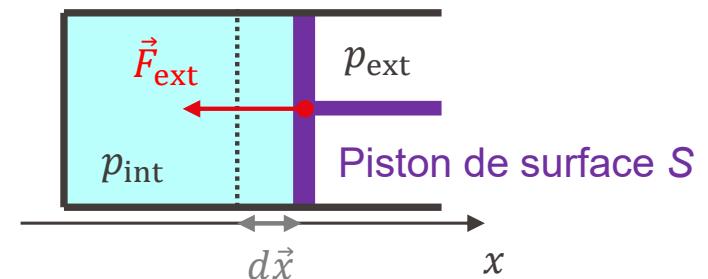
Travail de volume

- Changement de volume à pression constante

→ Exemple du cylindre fermé par un piston

La force extérieure due à la pression extérieure p_{ext} qui pousse contre la surface S du piston est :

$$\|\vec{F}_{\text{ext}}\| = p_{\text{ext}} \cdot S$$



A l'équilibre p_{int} et p_{ext} sont identiques, le piston et donc le volume du cylindre ne bougent pas.

Augmentation du volume

Si on augmente la pression intérieure (par exemple avec une réaction chimique qui dégage un gaz), le piston va se déplacer spontanément vers la droite, donc dans la direction opposée à la force extérieure.

Le travail va être cédé par le système afin de réaliser le déplacement du piston.

$$d\vec{x} > 0, dV = S \cdot d\vec{x} > 0$$

$$\vec{F} \text{ et } d\vec{x} \text{ de signes opposés} \Rightarrow \delta W < 0 \Leftrightarrow \delta W = -\|\vec{F}_{\text{ext}}\| \cdot d\vec{x} = -p_{\text{ext}} \cdot S \cdot d\vec{x} = -p_{\text{ext}} \cdot dV$$

Diminution du volume

Si on diminue la pression intérieure (par exemple avec une réaction chimique qui consomme un gaz), le piston va se déplacer spontanément vers la gauche, donc dans la même direction que la force extérieure.

Le travail de déplacement du piston va être reçu par le système.

$$d\vec{x} < 0, dV = S \cdot d\vec{x} < 0$$

$$\vec{F} \text{ et } d\vec{x} \text{ de mêmes signes} \Rightarrow \delta W > 0 \quad \text{Test de } \delta W = -p_{\text{ext}} \cdot dV \quad \checkmark$$



$$\delta W = -p \cdot dV$$

Mesure de la variation d'énergie interne ΔU

- Réaction à volume constant (isochore)

$$\delta W = -p \cdot dV = 0$$

Pas d'expansion ou de contraction du gaz contre l'atmosphère environnante :

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_V$$

On détermine la variation d'énergie interne ΔU , par simple mesure de la chaleur fournie ou absorbée par le système Q_V à volume constant.



Mesure de la variation d'énergie interne ΔU

- Réaction à volume constant (isochore)

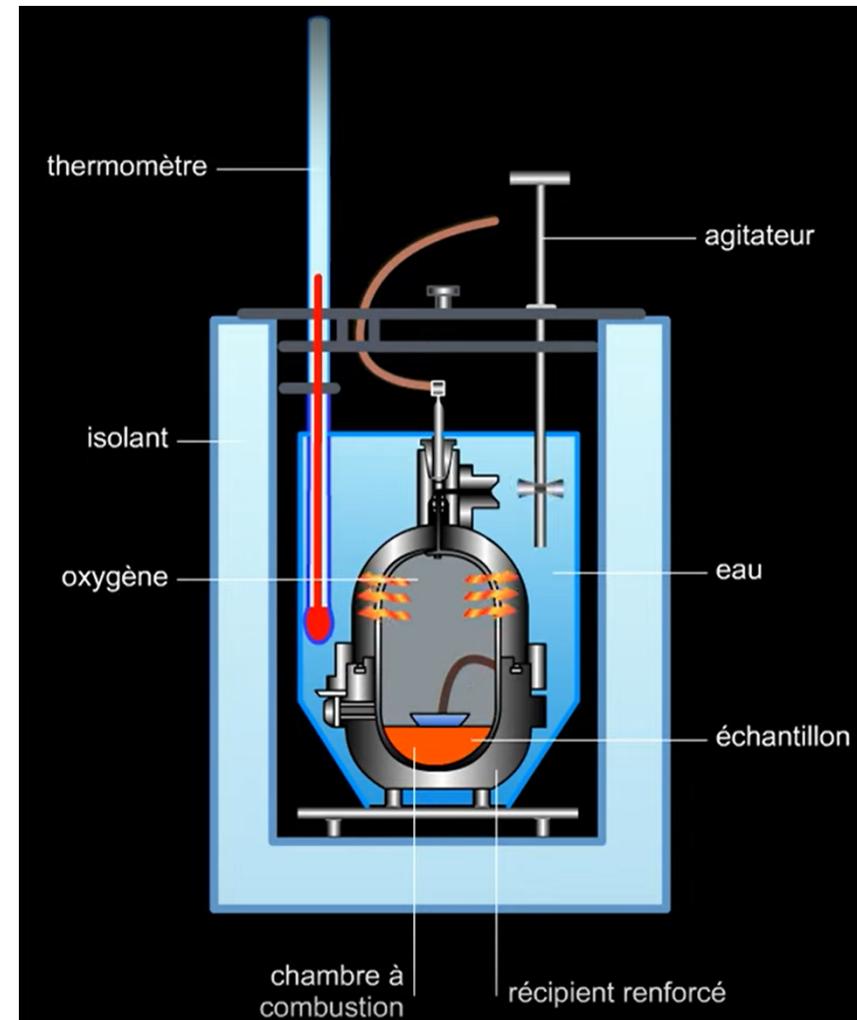
Bombe calorimétrique

L'énergie libérée sous forme de chaleur se répand dans l'eau

⇒ mesure de ΔT donne $\Delta U_{\text{sys}} = Q_V = C_V \Delta T$

C_V = capacité calorifique de la bombe calorimétrique à volume constant.

© Larousse 2006, <https://youtu.be/yZ23cBCyGmM>



- Les réactions chimiques sont étudiées plutôt à pression constante (1 bar).
- A pression constante, un travail $W = -p \cdot \Delta V$ est fourni au système (ou perdu par le système lorsque le volume augmente).

Définition de l'enthalpie H (fonction d'état)

$$H = U + pV$$

Forme infinitésimale : $dH = dU + pdV + Vdp$

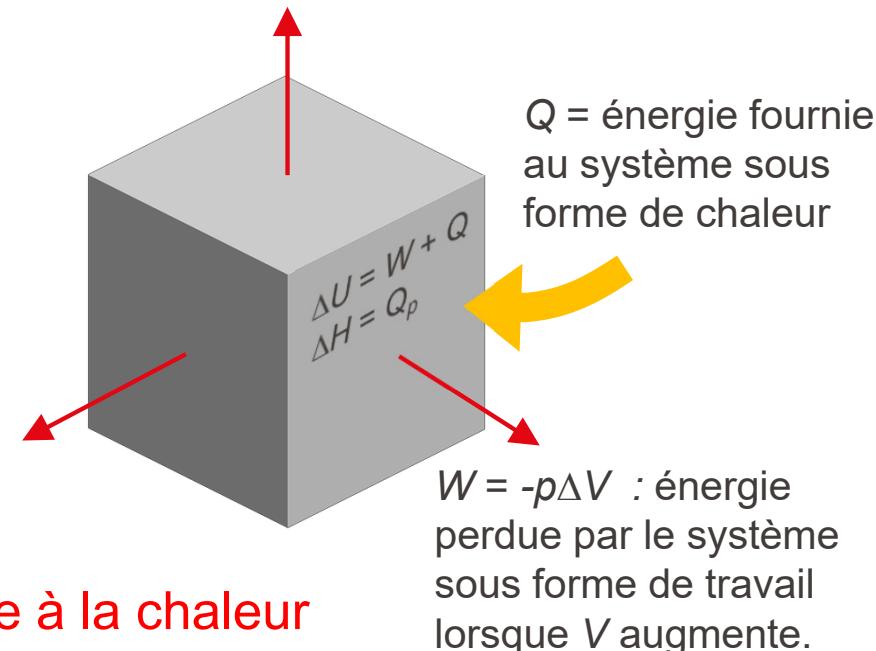
A pression constante ($dp = 0$) : $dH = dU + pdV$

Forme intégrée : $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$

Premier principe : $\Delta U = W + Q = -p \Delta V + Q$

$$\Rightarrow \Delta H = Q_p$$

La variation d'enthalpie du système ΔH est égale à la chaleur Q_p fournie au système, à pression constante.



Capacité calorifique à pression constante et mesure de ΔH

On mesure l'enthalpie par calorimétrie avec l'équation $\Delta H_{\text{sys}} = Q_p = C_p \Delta T$ où C_p est la capacité calorifique à pression constante.

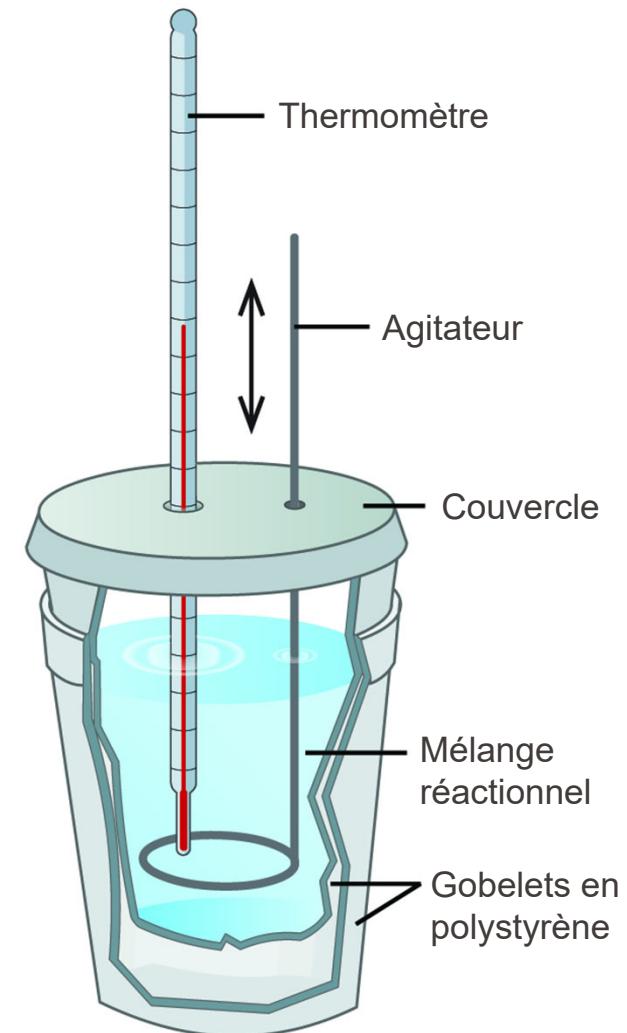
Forme différentielle

$$dH = C_p dT$$

$$\Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Variation de l'enthalpie en fonction de la température

à pression constante



<https://www.jove.com/embed/player?id=11289&t=1&s=1&fpv=1>

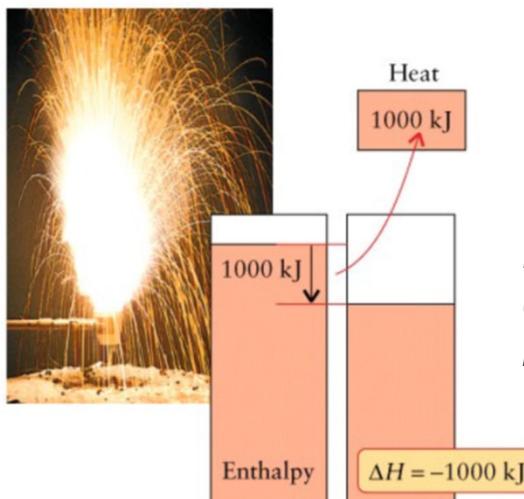
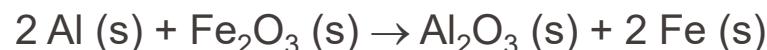
<https://ecampusontario.pressbooks.pub/genchempourlesgeeges/chapter/3-5-calorimetrie/>, consulté 04.2023

Processus exothermique et endothermique

Processus exothermique

- Processus qui libère de la chaleur
- A pression constante, processus exothermique : $\Delta_r H < 0$

Ex : Réaction de la thermite

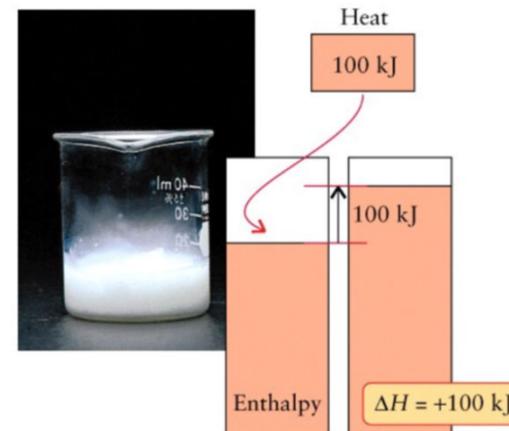
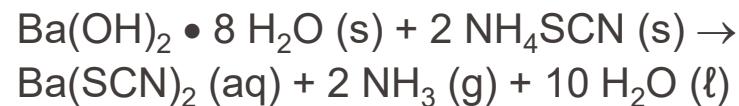


Dégagement de chaleur fait fondre le métal produit

Processus endothermique

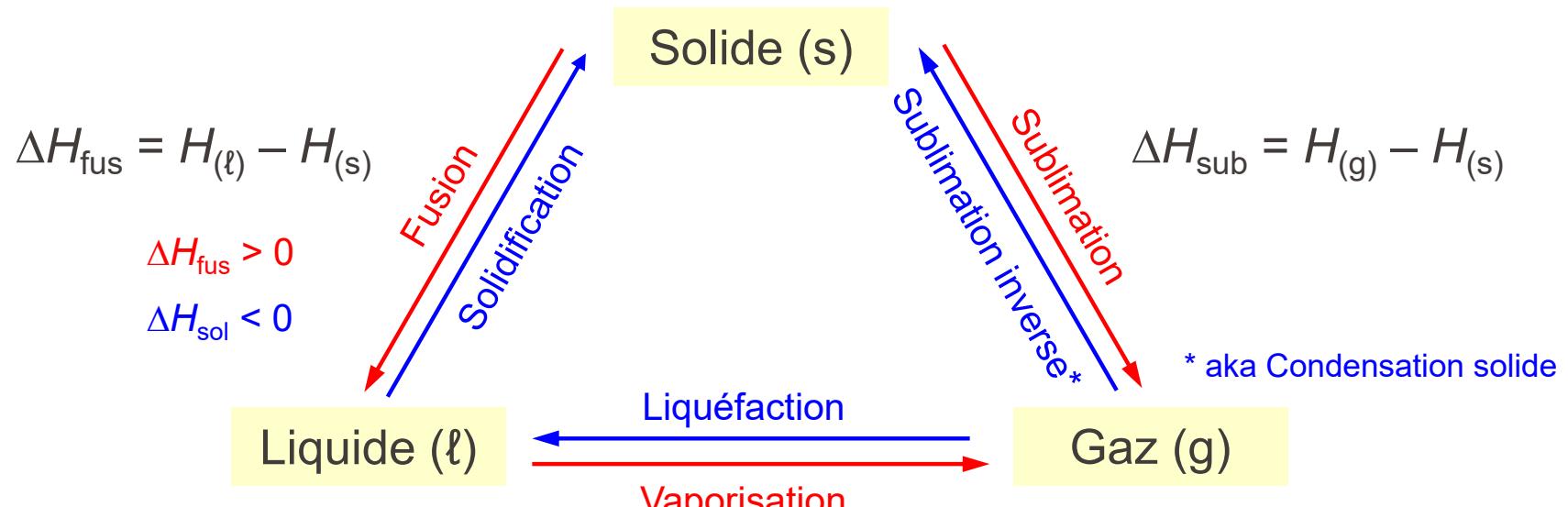
- Processus qui absorbe de la chaleur
- A pression constante, processus endothermique : $\Delta_r H > 0$

Ex : Hydroxyde de baryum + thiocyanate d'ammonium



Absorption de chaleur fait geler l'eau environnante

Enthalpie des changements d'états



Etat standard

- 1 bar
- Corps pur
- 1 mol → Valeurs molaires [J/mol]

Pourquoi les substances ne sont-elles pas toutes sous forme solide ?



Comment calculer l'enthalpie d'une réaction Δ_rH^\ddagger à partir de données thermodynamiques tabulées ?

Les enthalpies de réaction trouvées dans les formulaires et tables sont mesurées dans des conditions standardisées (états standard : 1 bar, 1 mol de substance pure, température de référence de 25°C). Ces enthalpies standard de réaction sont généralement notées Δ_rH° (ou Δ_rH^0 , ou Δ_rH^e).

Méthodes pour trouver n'importe quelle Δ_rH° :

- Enthalpie standard de formation Δ_fH°
- Loi de Hess (combinaisons)
- Enthalpies de liaison

Méthode 1 : Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$

- L'enthalpie standard de formation d'un composé est la variation d'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de composé **à partir des éléments** dans leur état de référence.
 - L'état de référence est l'état le plus stable à une pression de 1 bar et à une température T (généralement prise à 298 K).

Ex : C (s, graphite) + O₂ (g) → CO₂ (g) $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ [CO_2 (g)]$ à 1 bar et 298 K

$\Delta_f H^\circ$ est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.

Ex : $\Delta_f H^\circ [N_2 (g)] = 0 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^\circ [C (s, \text{graphite})] = 0 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^\circ [C (s, \text{diamant})] = +1,9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^\circ [C (s, C_{60})] = +41 \text{ kJ/mol}$

} pas dans l'état de référence à 1 bar et 298 K

Mesure de l'enthalpie de formation de CO₂ (g)



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}] = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

On fait la réaction dans un **calorimètre** à partir de 1 mol de carbone dans son état de référence (C graphite solide) en présence d'un excès d'oxygène dans son état de référence (O₂ gazeux) à une pression de 1 bar et à une température de 298 K.

La réaction consomme 1 mol de C et 1 mol de O₂ et produit 1 mol de CO₂. Le nombre de mole de gaz de change pas. La pression reste à 1 bar pendant toute la réaction.

La réaction est exothermique et libère donc de la chaleur dans l'environnement, ce qui va faire monter la température. La variation de température est mesurée et reliée à l'enthalpie selon la relation $\Delta_r H^\circ = C_p \Delta T$.

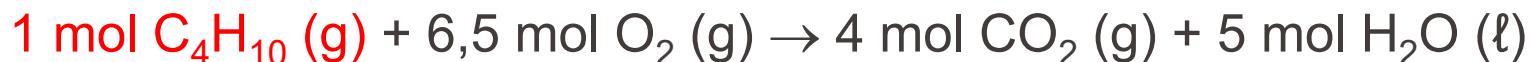
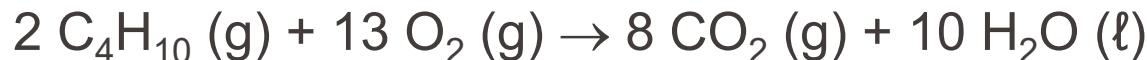
Enthalpies molaires standards de formation

A 1 bar et 298 K :

Composé chimique	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]
CO ₂ (g)	-393,5
NH ₃ (g)	-46,1
CH ₄ (g)	-74,6
C ₂ H ₆ (g)	-84,7
C ₃ H ₈ (g)	-103,88
C ₄ H ₁₀ (g)	-126,2
H (g)	218
O (g)	249,28
O ₂ (g)	0
C (s, graphite)	0
C (s, diamant)	1,92
H ₂ O (ℓ)	-285,8
H ₂ O (g)	-241,8

Application des enthalpies standard de formation au calcul de l'enthalpie standard de réaction

Calculer l'enthalpie standard **molaire** de la réaction de combustion du butane, C_4H_{10} , à 298 K et 1 bar (conditions standard).



$$\Delta_r H^\circ = \sum_{produits (j)} \nu_j \cdot \Delta_f H^\circ(j) - \sum_{réactifs (i)} \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ(i)$$

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot \Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 5 \cdot \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\ell)] - 1 \cdot \Delta_f H^\circ[\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})] - 6,5 \cdot \Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8) - 1 \cdot (-126,2) - 6,5 \cdot (0)$$

$$\Delta_r H^\circ = -2876,8 \text{ kJ/mol (de butane)}$$

⇒ 1 mol de butane produit 2876,8 kJ de chaleur lors de sa combustion. (signe " – " ⇒ production de chaleur)

Méthode 2 : Loi de Hess

- $\Delta_r H^\circ$ est une variable d'état et ne dépend que des états initial (i) et final (f).
- Le changement d'enthalpie d'une réaction est donc toujours le même, que la réaction se produise en une ou plusieurs étapes :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(1) + \Delta_r H^\circ(2) + \Delta_r H^\circ(3) + \dots$$

Si la réaction peut être découpée en trois étapes, l'enthalpie de la réaction globale est la somme des enthalpies de réaction de ces trois étapes.

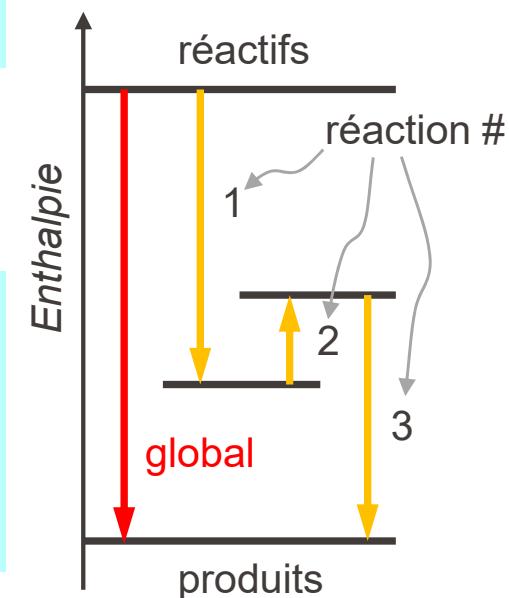
Ces étapes n'ont pas nécessairement besoin d'être réalisables au laboratoire.

- L'enthalpie de réaction d'une réaction inverse est l'opposé de l'enthalpie de la réaction directe :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(B \rightarrow A) &= -\Delta_r H^\circ(A \rightarrow B) \\ &= \Delta_r H^\circ(A \leftarrow B)\end{aligned}$$



Germain H. Hess
(1802-1850)



Calcul de $\Delta_r H^\circ$ par la loi de Hess

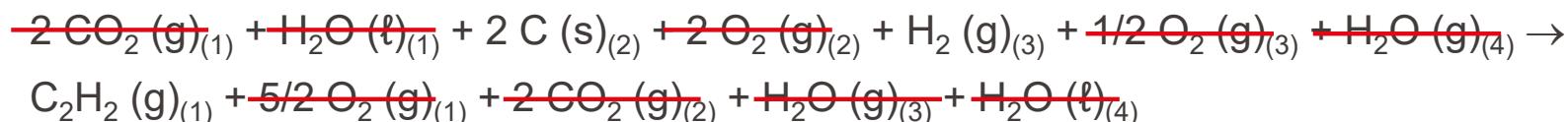
Exemple : Réaction de formation de l'acétylène



Données



La combinaison suivante des réaction 1 à 4 redonne la réaction de formation de l'acétylène : $-1/2 (1) + 2 (2) + 1/2 (3) - 1 (4) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \text{ (g)}$



Calcul de Δ_rH° par la loi de Hess

Exemple : Réaction de formation de l'acétylène



Données



L'enthalpie molaire standard de réaction de formation de l'acétylène à partir des valeurs de Δ_rH° de chaque réaction est donc :

$$-1/2 (-2600) + 2 (-393,5) + 1/2 (-484) - 1 (44,0) = 227 \text{ kJ/mol}$$

Méthode 3 : $\Delta_r H^\circ$ et enthalpie de liaisons

Méthode très simple mais moins précise

L'enthalpie de liaison est l'énergie qu'il faut fournir pour casser une liaison.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{réactifs } (i)} H_L(i) - \sum_{\text{produits } (j)} H_L(j)$$

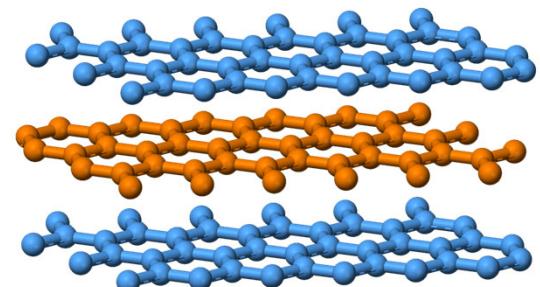
Pour faire une réaction, il faut d'abord casser toutes les liaisons des réactif, puis créer les nouvelles liaisons des produits.

Pour casser une liaison, il faut fournir de l'énergie. On compte donc l'enthalpie de liaison comme positive s'il s'agit d'un réactif.

La formation d'une liaison, libère quant à elle de l'énergie. Les enthalpies de liaisons des produits doivent donc être comptées négativement.

Calcul de $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies de liaisons

Exemple :



Graphite

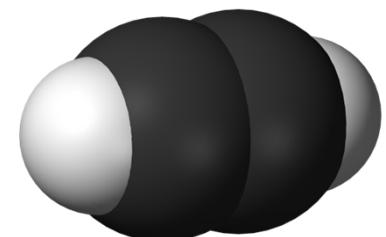
Vaporisation de 2 C (s) → 2 C (g) $2 \cdot (+717 \text{ kJ/mol})$

Cassure de la liaison H-H $+436 \text{ kJ/mol}$

Formation d'une liaison triple C≡C -839 kJ/mol

Formation de 2 liaisons C-H $2 \cdot (-413 \text{ kJ/mol})$

$$\Delta_r H^\circ = 205 \text{ kJ/mol}$$



Acétylène

Hess : 227 kJ/mol (erreur $\cong -10\%$)

Liaisons H-C(sp³) \neq H-C(sp²) \neq H-C(sp)

Effets de stabilisation/déstabilisation, suivant les substituants...

Enthalpie de dissociation de liaison

Valeurs moyennes calculée à partir de plusieurs molécules.

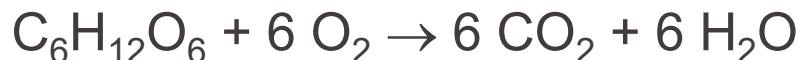
Toujours positive !

Liaison	H_L [kJ/mol]	Liaison	H_L [kJ/mol]	Liaison	H_L [kJ/mol]
H—H	432	N—H	391	F—F	154
H—F	565	N—F	272	F—Cl	253
H—Cl	427	N—Cl	200	F—Br	237
H—Br	363	N—Br	243	F—I	273
H—I	295	N—N	160	Cl—Cl	239
C—H	413	N≡N	418	Cl—Br	218
C—F	485	O—H	467	Cl—I	208
C—Cl	339	O—F	190	Br—Br	193
C—Br	276	O—Cl	203	Br—I	175
C—I	240	O—I	234	I—I	149
C—C	347	O—O	146	S—H	363
C=C	614	O=O	495	S—F	327
C≡C	839	C—O	358	S—Cl	253
C—N	305	C=O	745*	S—Br	218
C=N	615	C≡O	1072	S—S	226
C≡N	891				

*Enthalpie de liaison de C=O dans CO₂ : 799 kJ/mol

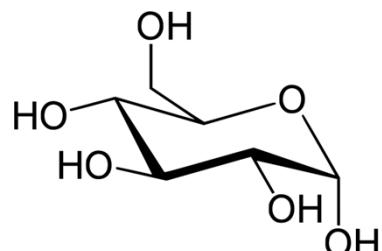
Combustion du glucose

Exemple :



Réactifs

Glucose	7 C-H	$7 \cdot 413 \text{ kJ/mol}$
	5 C-C	$5 \cdot 347 \text{ kJ/mol}$
	7 C-O	$7 \cdot 358 \text{ kJ/mol}$
	5 O-H	$5 \cdot 467 \text{ kJ/mol}$
<hr/>		$9'467 \text{ kJ/mol}$



O ₂	6 O=O	$6 \cdot 495 \text{ kJ/mol}$
<hr/>		$2'970 \text{ kJ/mol}$

$12'437 \text{ kJ/mol}$

Produits

CO ₂	$6 \cdot 2 \cdot \text{C=O}$	$6 \cdot 2 \cdot 799 \text{ kJ/mol}$
		$9'588 \text{ kJ/mol}$
H ₂ O	$6 \cdot 2 \cdot \text{O-H}$	$6 \cdot 2 \cdot 467 \text{ kJ/mol}$
		$5'604 \text{ kJ/mol}$
<hr/>		$15'192 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{réactifs } (i)} H_L(i) - \sum_{\text{produits } (j)} H_L(j)$$

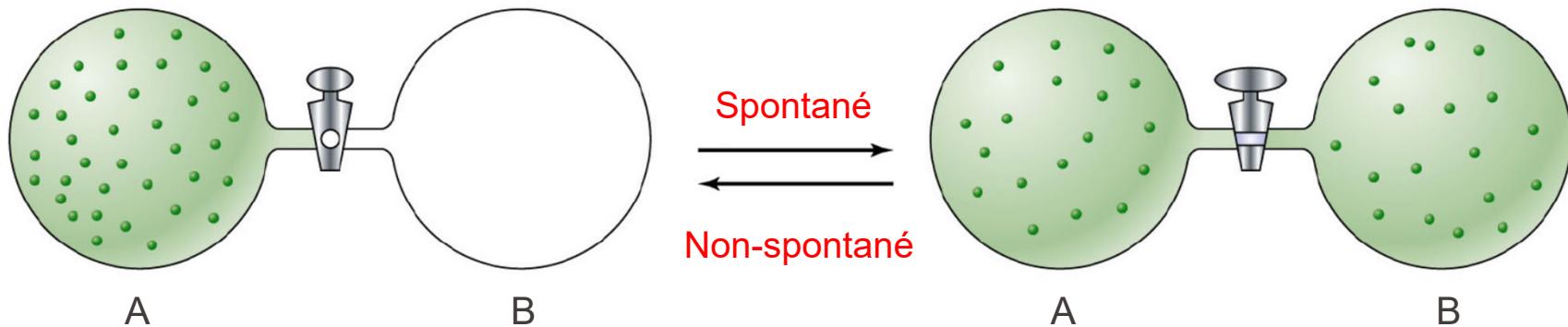
$$\Delta_r H^\circ = 12'437 - 15'192 = -2'755 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_{\text{exp}}^\circ = -2'805 \text{ kJ/mol} \quad (\Rightarrow \text{erreur} \cong -2\%)$$

Limitations du premier principe de la thermodynamique

Direction d'une réaction spontanée

Le premier principe ne permet pas de déterminer la direction d'une réaction chimique : **critères de spontanéité**. D'après le premier principe, la quantité d'énergie disparue sous une forme est égale à la quantité d'énergie qui apparaît sous une autre forme : ne s'oppose pas au retour à l'état initial.



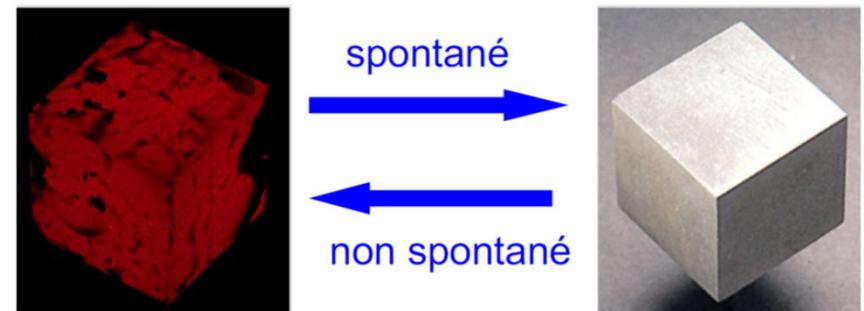
Pour un gaz parfait, U ne dépend que de T , $\Rightarrow \Delta U = 0$, $H = U + pV \Rightarrow \Delta H = 0$ car $pV = nRT$ constant

Processus **spontané** : a tendance à se produire sans influence extérieure.
Processus **non-spontané** : ne se produit que s'il est provoqué.

Définition thermodynamique de l'entropie S

Processus spontané = processus irréversible

Exemple : Un bloc de métal chaud se refroidit spontanément. L'énergie de ses atomes tend à se disperser dans le milieu extérieur. L'évolution inverse, permise par le premier principe, n'est pas réalisée dans la réalité.



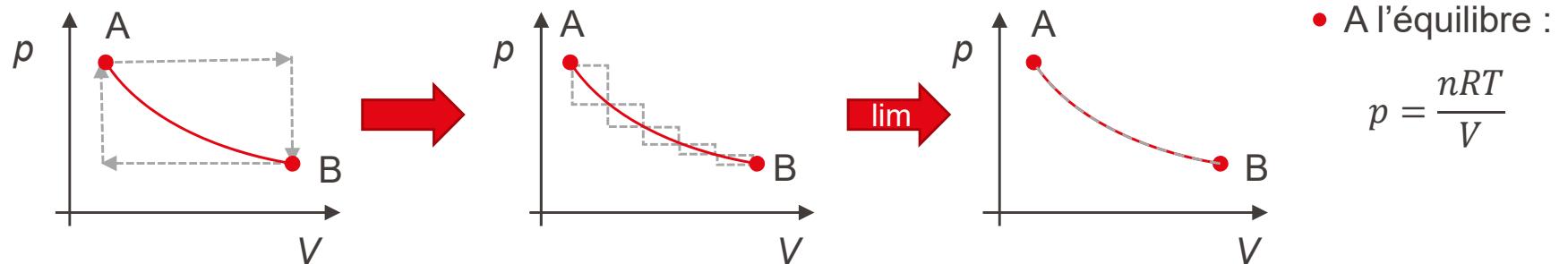
L'entropie (S), une nouvelle fonction d'état, est introduite pour décrire la spontanéité d'un processus, c'est-à-dire son irréversibilité au cours du temps.

L'irréversibilité vient du fait que la chaleur et les molécules se dispersent spontanément. L'explication est statistique : Il y a plus de mouvements possibles qui dispersent une collection d'objets que de mouvements qui les gardent ensemble. Pour réaliser un processus non-spontané (inversion d'un processus irréversible), il faut forcément fournir de l'énergie afin que l'entropie globale augmente.

Un système à l'équilibre est dans un état de dispersion maximum. Il n'y a aucune variation d'entropie à l'équilibre.

Définition thermodynamique de l'entropie S

Un processus **réversible** est une transformation idéale qui se fait par une série d'**équilibres**.



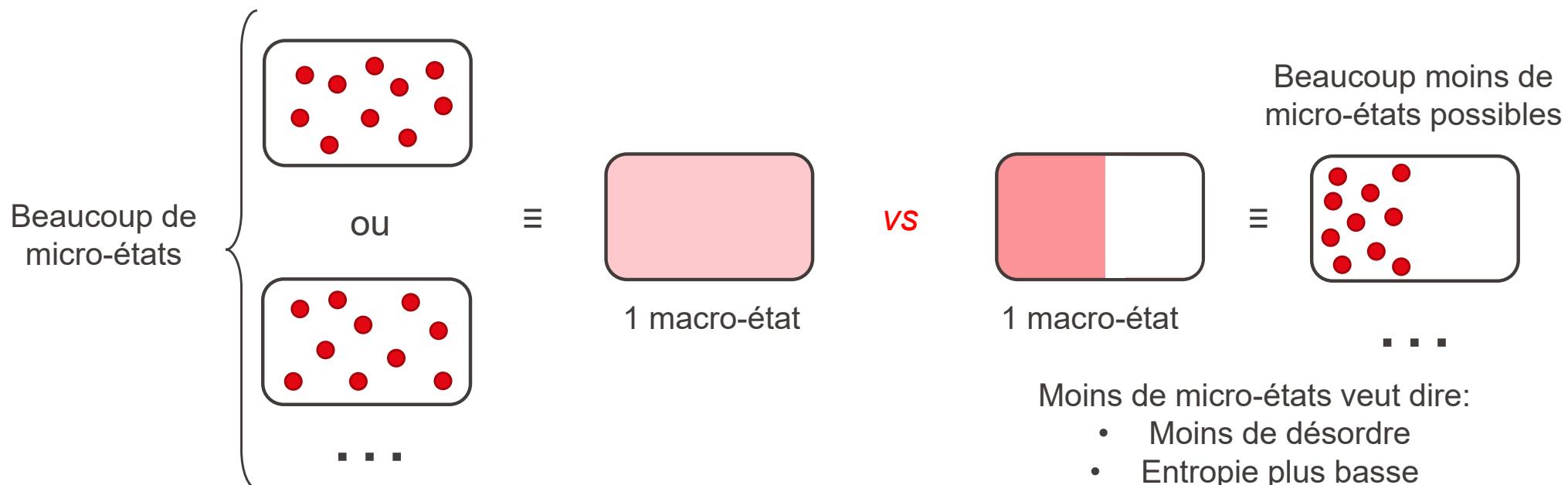
Les processus naturels sont toujours irréversibles.

On utilise par contre le processus réversible idéal pour calculer la différence d'entropie générée par la transformation. Pour un système dans lequel une quantité de chaleur Q_{rev} est échangée au cours d'un processus **réversible**, à la température T :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \text{ [J/K]}$$

Définition microscopique de l'entropie S

- L'entropie est une mesure du «désordre» d'un système. Plus un système est désordonné, plus son entropie est grande.
- Le désordre correspond en thermodynamique statistique au nombre de configurations des constituants microscopiques du système (micro-états) qui permettent d'avoir la même énergie que le macro-système.



Définition statistique de l'entropie S

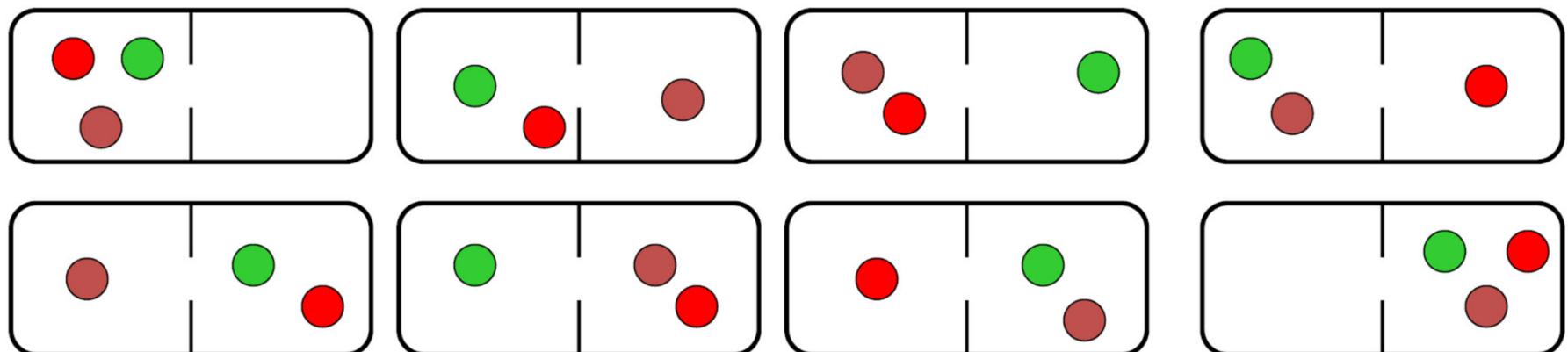


$$S = k_B \ln \Omega$$

Ω : Nombre de micro-états du système

$k_B = \frac{R}{N_A} \cong 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: constante de Boltzmann

Ludwig Boltzmann
(1844-1906)



Tous les atomes à gauche : $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0$

2 atomes à gauche, 1 à droite : $\Omega = 3 \Rightarrow S > 0$

1 atome à gauche, 2 à droite : $\Omega = 3 \Rightarrow S > 0$

Tous les atomes à droite : $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0$

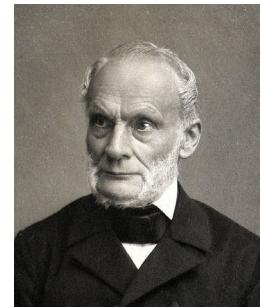
L'entropie augmente avec le nombre de micro-états.

Deuxième principe de la thermodynamique

Une transformation **spontanée** s'accompagne d'une augmentation totale de l'entropie de l'univers (système + environnement).

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{env}} \geq 0 \quad \Delta S_{\text{uni}} > 0 \rightarrow \text{Spontanée}$$

$$\Delta S_{\text{uni}} = 0 \rightarrow \text{Réversible (équilibre)}$$



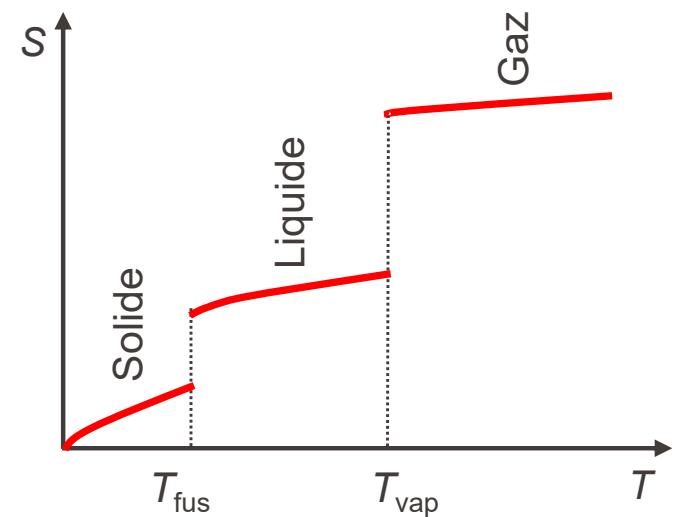
Rudolf Clausius
(1822-1879)

L'entropie d'un système **isolé** augmente lors d'un processus irréversible (spontané) et ne change pas lors d'un processus réversible. L'entropie d'un système **isolé** ne diminue jamais.

Augmentation de l'entropie d'une substance :

- Par chauffage : augmentation du mouvement global des molécules, élargissement de la distribution des vitesses
⇒ plus de micro-états possibles → plus de désordre.
- Par augmentation de l'espace occupé par les molécules, de leur degré de liberté ou du nombre de molécules occupant l'espace.

L'entropie d'une substance augmente avec la température et lors des transitions de phase (solide → liquide et liquide → gaz).



Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie d'une substance pure parfaitement cristalline (ordre parfait) est nulle à zéro Kelvin.

- L'entropie est définie selon une échelle absolue (contrairement à l'énergie interne et à l'enthalpie).

$$S = k_B \ln \Omega , \Rightarrow S = 0 \text{ lorsque } \Omega = 1$$

Difficile à calculer pour des systèmes complexes.

⇒ On effectue des mesures calorimétriques de manière **réversible** et à **pression constante**.

Soit S_2 , l'entropie à la température T_2 :

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} [\text{J/K}] \rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

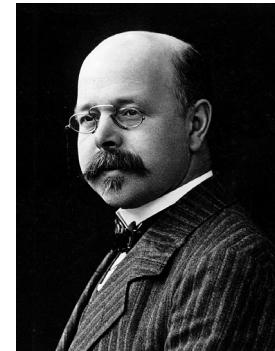
(forme infinitésimale)

En utilisant $\delta Q_{\text{rev}} = dH = C_p dT$, on obtient la valeur de l'entropie :

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

3^{ème} principe : Lorsque $T \rightarrow 0$, $C_p \rightarrow 0$ de telle sorte que $S = 0$ à $T = 0$ K
(chaleurs spécifiques = $f(T)$ aux très basses températures)

Des valeurs d'entropie standard S° à 298 K et 1 bar sont généralement tabulées.



Walther Nernst
(1864-1941)

Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{produits } (j)} v_j \cdot S^\circ(j) - \sum_{\text{réactifs } (i)} v_i \cdot S^\circ(i) \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

v_x : coefficient stœchiométrique de l'espèce x

$S^\circ(x)$: entropie molaire standard de l'espèce x

Exemple : à $T = 298$ K et $p = 1$ bar



$\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\ell)$: pour 1 mol H_2 et 1 mol H_2O

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta_r S^\circ = 69,9 - 130,7 - \frac{1}{2} 205,1 = -163,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (de H}_2\text{O)}$$

- $S^\circ(\text{gaz}) >> S^\circ(\text{liquides, solides})$
- Dans une réaction, une variation du nombre de moles gazeuses prédomine, en général sur toute autre variation d'entropie.

Attention à l'unité d'entropie !
(J/K vs kJ)

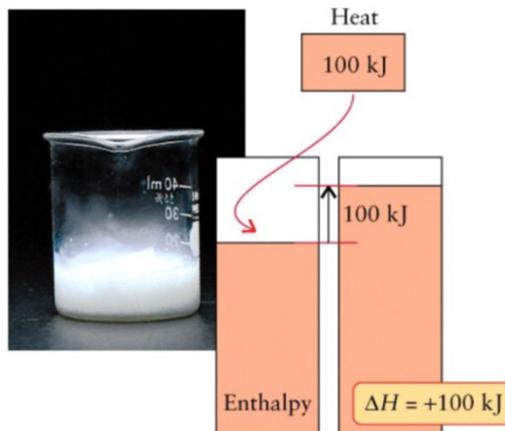
Entropie molaire standard (25°C)

Substance	S_m° $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
GASES	
ammonia, NH ₃	192.4
carbon dioxide, CO ₂	213.7
hydrogen, H ₂	130.7
nitrogen, N ₂	191.6
oxygen, O ₂	205.1
LIQUIDS	
benzene, C ₆ H ₆	173.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	160.7
water, H ₂ O	69.9
SOLIDS	
calcium oxide, CaO	39.8
calcium carbonate, CaCO ₃ [†]	92.9
diamond, C	2.4
graphite, C	5.7
lead, Pb	64.8

Processus endothermique et entropie

- Processus qui absorbe de la chaleur

Exemple : Hydroxyde de baryum + thiocyanate d'ammonium



Réactifs: 3 mol de solide

Produits: 1 mol de solide + 10 mol de liquide + 2 mol de gaz

Le terme entropique domine et permet cette réaction.

$$\Rightarrow \Delta_r H > 0 \text{ mais } \Delta_r S > 0$$

On ne peut généralement pas mesurer directement la variation d'entropie lors de la réaction car le chemin n'est pas réversible.

On calcule l'entropie de réaction à partir de la différence des entropies molaires standard des produits et des réactifs.

- Déterminer la réaction dont l'entropie standard de réaction est positive.
 - a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
 - b) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$
 - c) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$

Prédiction de la spontanéité d'une réaction

Exemple



$$\left[\begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r S^\circ = -163,3 \text{ J/(K mol)} \end{array} \right]$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = \Delta_r S + \frac{Q_p}{T}$$

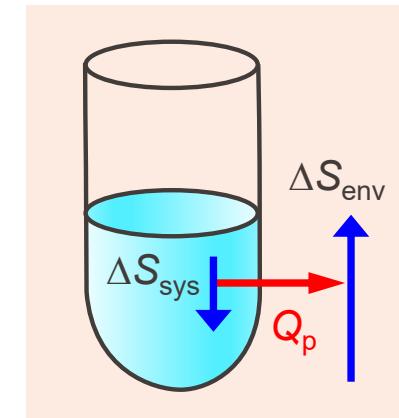
Q_p : chaleur transférée à l'environnement (à pression constante) $Q_p = -\Delta_r H$

Aux conditions standard et à $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta_r S + \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = -163,3 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + \frac{285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298 \text{ K}} = 795,8 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$$

La chaleur produite par la réaction et transférée du système à l'environnement fait monter l'entropie de l'environnement.



$\Delta S_{\text{univers}} > 0 \Rightarrow$ réaction spontanée aux conditions standard et à 298 K.

Enthalpie libre (énergie de Gibbs) : G

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} > 0 \quad \text{réactions spontanées}$$

Pour un système à pression et température constantes :

$$p = p_{\text{sys}} = p_{\text{ext}} \text{ et } T = T_{\text{sys}} = T_{\text{ext}},$$

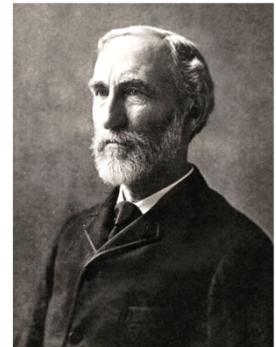
$$\Delta S_{\text{env}} = \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta_r S + \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$-T \Delta S_{\text{univers}} = -T \Delta_r S + \Delta_r H \quad \text{Définition d'une nouvelle fonction d'état : } G = H - TS$$

Pour un réaction chimique : $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$

- Processus spontané $\rightarrow \Delta_r G < 0 \quad \Delta_r S + \Delta S_{\text{env}} > 0 \quad (\text{inverse non-spontané})$
- Processus non-spontané $\rightarrow \Delta_r G > 0 \quad \Delta_r S + \Delta S_{\text{env}} < 0 \quad (\text{inverse spontané})$
- Equilibre $\rightarrow \Delta_r G = 0 \quad \Delta_r S + \Delta S_{\text{env}} = 0$



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

Enthalpie libre standard de formation

- L'enthalpie libre standard de formation ($\Delta_f G^\circ$), par mole de composé, est l'enthalpie libre de la réaction de formation de ce composé à partir des corps simples dans leur forme la plus stable aux conditions standard, 1 bar et 298 K.
- L'enthalpie standard de formation des éléments dans leur état de référence est égale à zéro.

$\Delta_f G^\circ < 0 \rightarrow$ Le composé est stable par rapport aux corps simples,
par ex. H₂O (l), $\Delta_f G^\circ = -237$ kJ/mol

$\Delta_f G^\circ > 0 \rightarrow$ Le composé est instable par rapport aux corps simples,
par ex. C₂H₂ (g), $\Delta_f G^\circ = 209$ kJ/mol

Combinaison des $\Delta_f G^\circ$ dans une réaction chimique :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{produits\ (j)} v_j \cdot \Delta_f G^\circ(j) - \sum_{réactifs\ (i)} v_i \cdot \Delta_f G^\circ(i) \quad [\text{kJ mol}^{-1}]$$

Décrit une réaction où les réactifs dans leur état standard sont transformés en produits dans leur état standard.

Calcul de l'enthalpie libre de formation de CO₂(g)

1 mole de carbone (graphite) réagit avec un excès d'oxygène gazeux (O₂) à une pression de 1 bar et une température de 298 K pour produire une mole de CO₂ à une pression de 1 bar et 298 K :



$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2)$, car C (s, graphite) et O₂ (g) sont des corps simples dans leur état de base aux conditions standard.

On peut également calculer $\Delta_r G^\circ$ à partir de l'enthalpie et de l'entropie :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}) - S^\circ(\text{O}_2) = 2,86 \text{ J/(K mol)}$$

$$\Delta_r G^\circ = -393,51 - (298 \cdot 2,86 \cdot 10^{-3}) = -394,36 \text{ kJ/mol}$$

Remarque : $\Delta_r G^\circ$ est une construction et ne se mesure pas directement par calorimétrie. Comme on le verra plus tard, cette grandeur thermodynamique est cruciale pour les équilibres chimiques. Elle pourra être déterminée à partir des grandeurs d'équilibre.

Effet de la température sur $\Delta_r G$

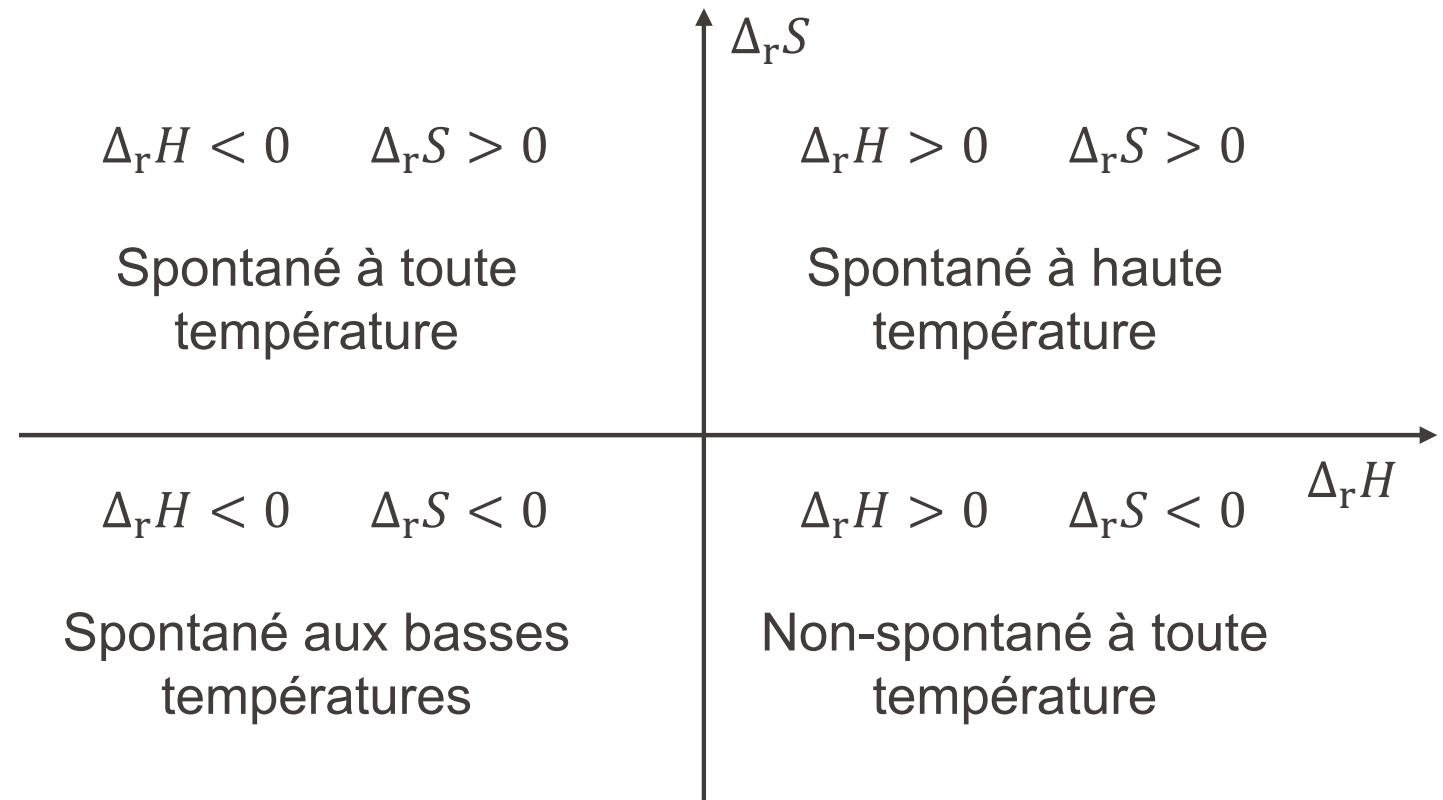
- $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ Hypothèse : $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ varie peu avec la température.

Pour $\Delta_r S > 0$:
Spontanéité augmente
quand T augmente

$\Delta_r H < 0$ $\Delta_r S > 0$
Spontané à toute
température

Pour $\Delta_r S < 0$:
Spontanéité diminue
quand T augmente

$\Delta_r H < 0$ $\Delta_r S < 0$
Spontané aux basses
températures



Thermodynamique en cuisine - levure chimique



	NaHCO ₃ (s)	Na ₂ CO ₃ (s)	H ₂ O (g)	CO ₂ (g)
Δ _f G° [kJ·mol ⁻¹]	-851,0	-1044,4	-228,6	-394,4
Δ _f H° [kJ·mol ⁻¹]	-950,8	-1130,7	-241,8	-393,5
S° [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	101,7	138,8	188,8	213,7

Par rapport à 1 mol NaHCO₃ (s) :

$$\Delta_r G^\circ = 17,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} > 0 \Rightarrow \text{Non-spontané à 1 bar et 298 K.}$$

$$\Delta_r H > 0 \quad \Delta_r S > 0$$

$$\Delta_r H^\circ = 67,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} > 0 \Rightarrow \text{endothermique}$$

Spontané à haute température

$$\Delta_r S^\circ = 168,95 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} > 0$$

Thermodynamique en cuisine - levure chimique



A quelle température la réaction devient-elle spontanée ?

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \leq 0$$

$$T \geq \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{67800 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{168,95 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}} = 401,3 \text{ K} = 128,15^\circ\text{C}$$



Ce qu'il faut savoir... (thermodynamique)

- Calculer l'enthalpie standard de réaction Δ_rH° à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et produits, de la loi de Hess et des enthalpies de dissociation des liaisons chimiques.
- Calculer l'entropie standard de réaction Δ_rS° à partir des entropies standard des réactifs et des produits.
- Estimer le signe de Δ_rS° en comparant le nombre de moles de gaz dans les réactifs et les produits.
- Calculer l'énergie de Gibbs standard de réaction Δ_rG° à partir des valeurs de Δ_rH° et Δ_rS° .
- Savoir si une réaction est spontanée ou non aux conditions standard en considérant les valeurs de Δ_rG° .
- Quantifier l'influence de la température sur la spontanéité d'une réaction.