

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).

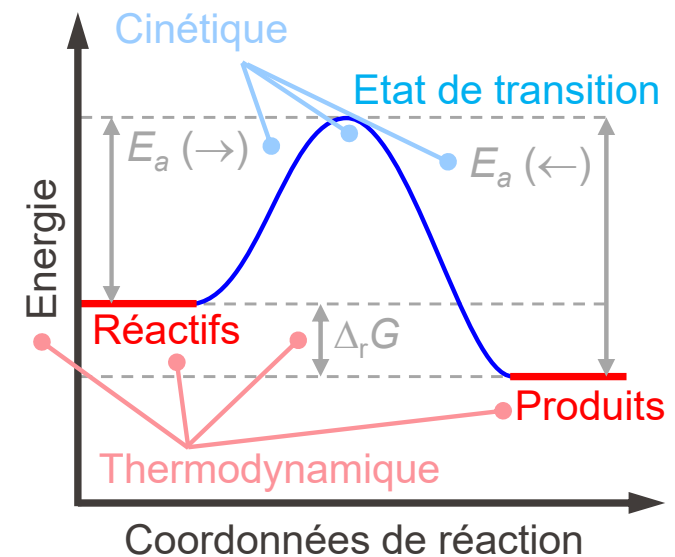
Thermodynamique statistique

- Interprétation moléculaire de la thermodynamique classique

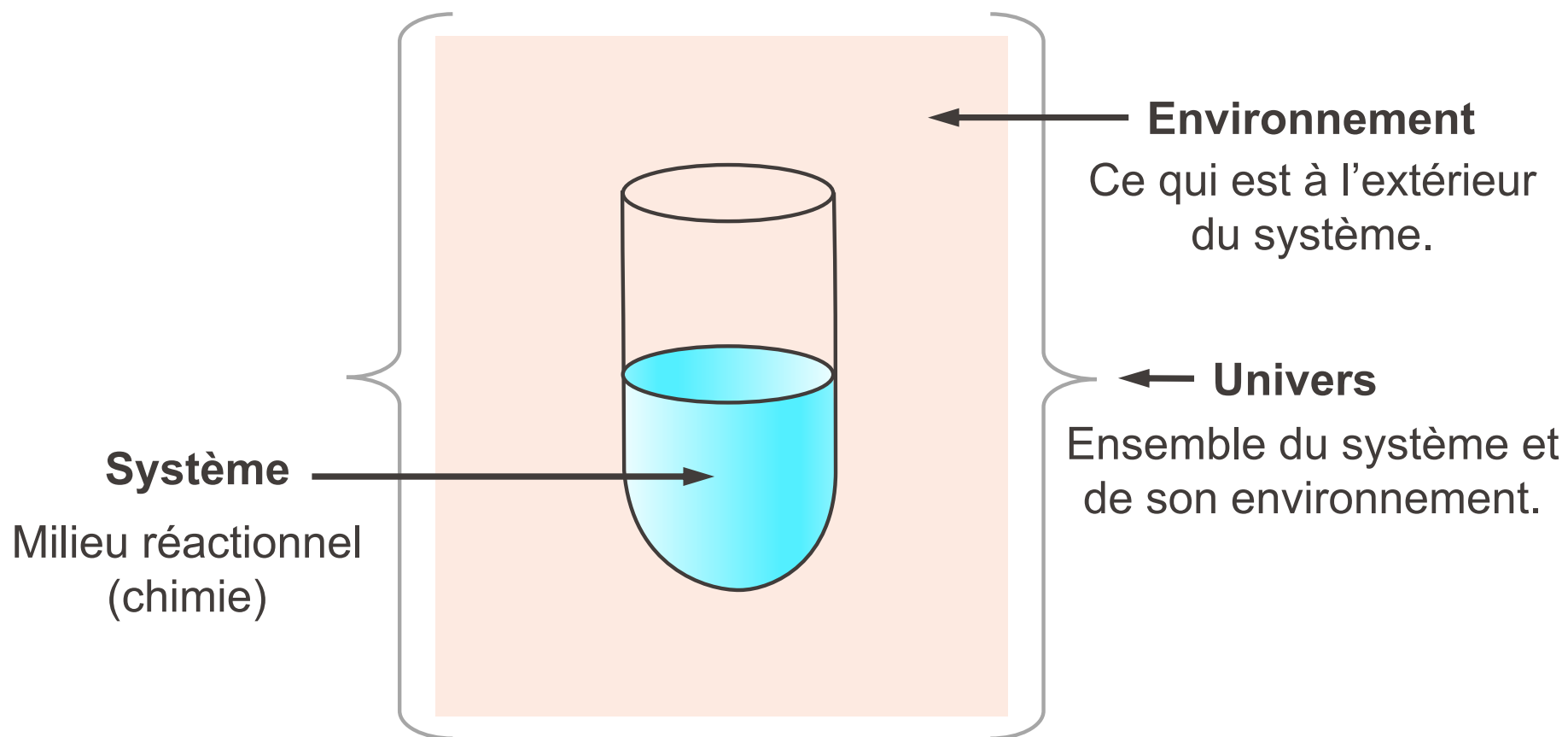
EPFL Particularité de la thermodynamique chimique

3

- 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).

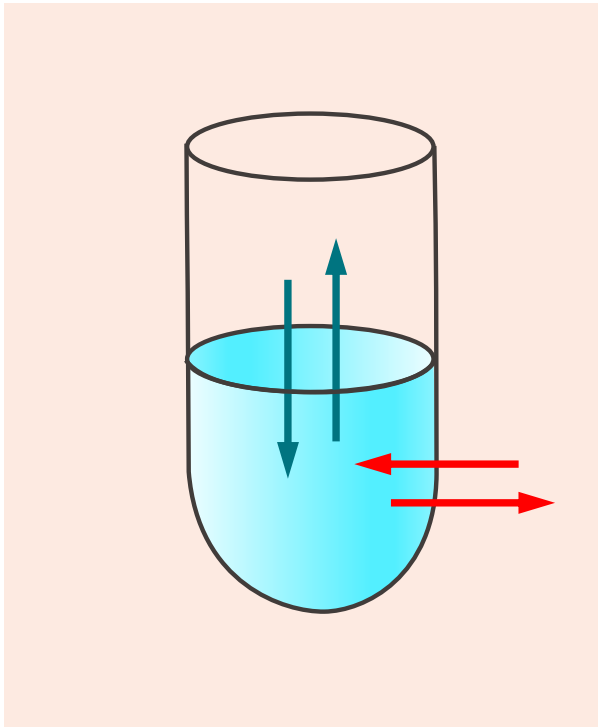


Systeme, environnement et univers

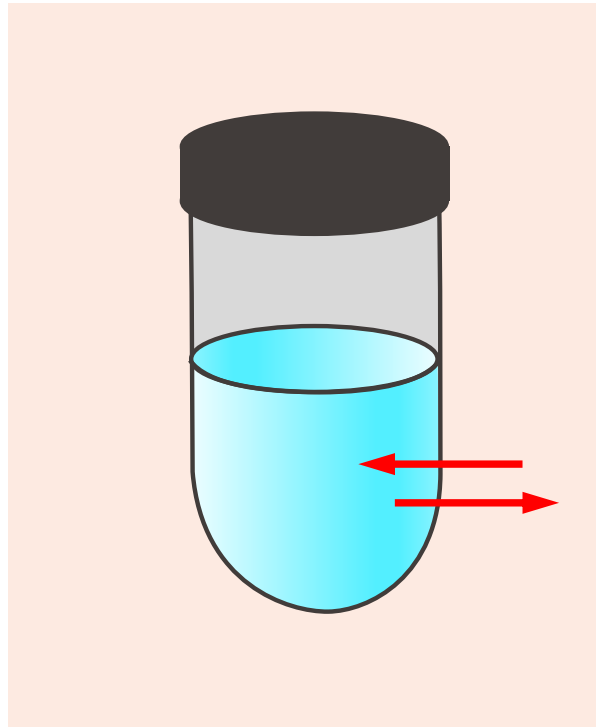


Différents types de systèmes

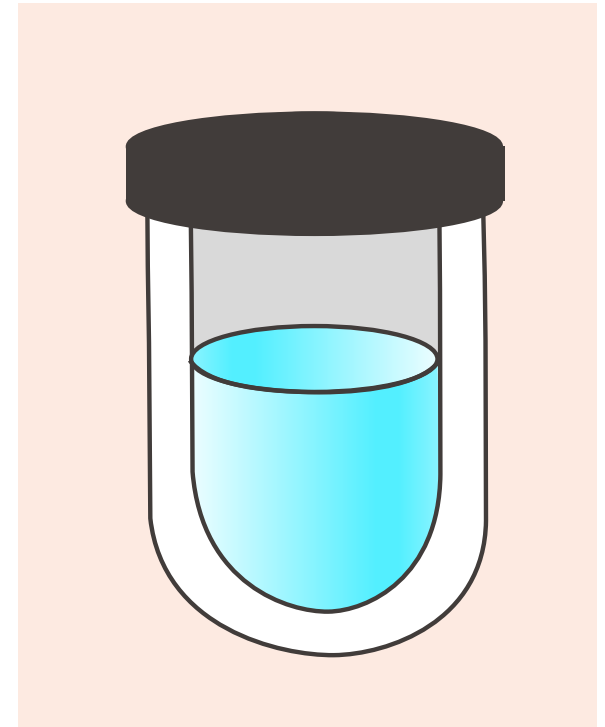
Ouvert



Fermé



Isolé



→ Echange de matière

→ Echange d'énergie

Processus adiabatique
Sans échange de chaleur

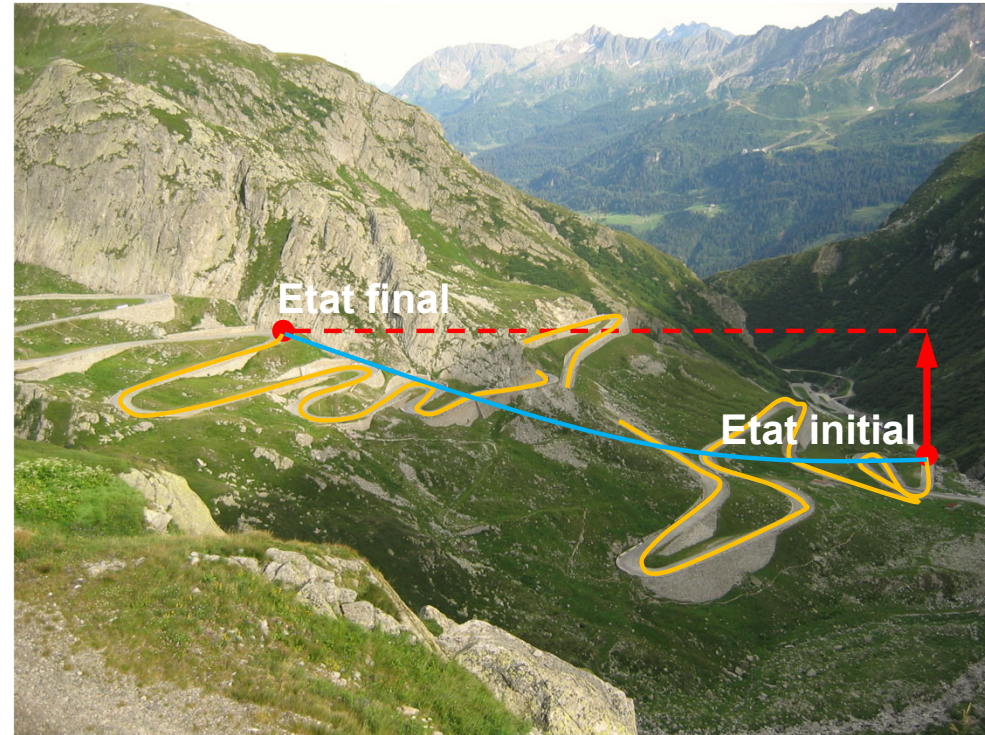
Fonction d'état

- 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.

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

- 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

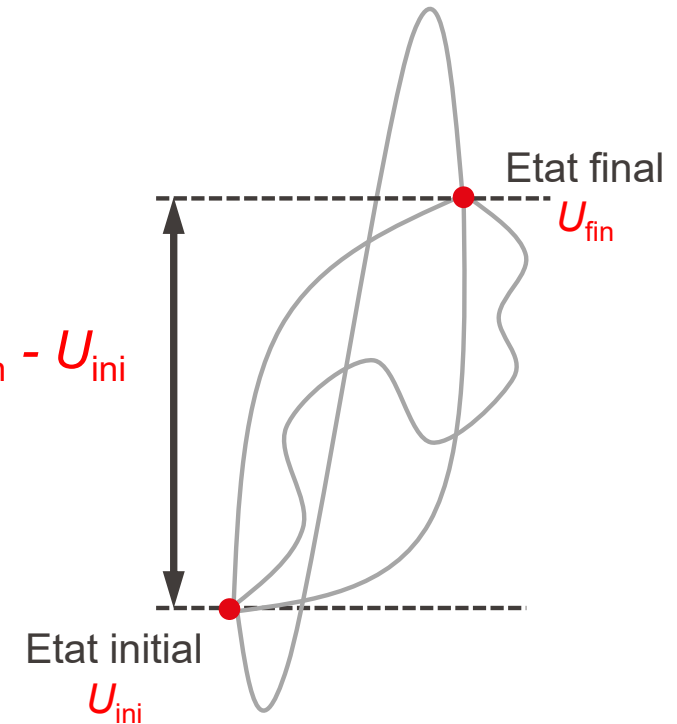
Pour une quantité donnée de substance (échantillon) :

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

$$U = \sum_i E_{cin_i} + \sum_i E_{pot_i}$$

$$\Delta U = U_{fin} - U_{ini}$$

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

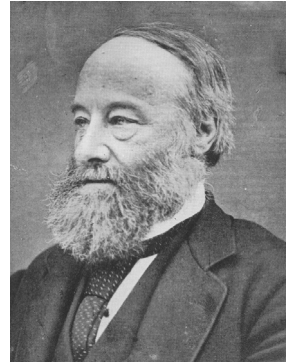
Variation de l'énergie interne du système = Energie fournie au système sous forme de travail + Energie fournie au système sous forme de chaleur

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

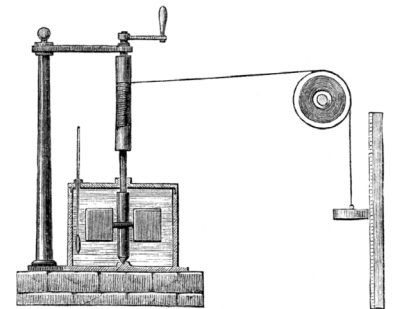
Convention de signes

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**.



James Prescott Joule
1818-1889



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

$$\Delta U_{\text{système}} = Q + W$$

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.

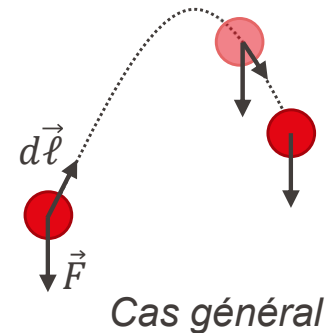
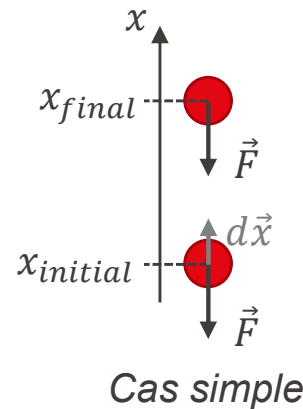
Corollaire 2 :

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

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 :

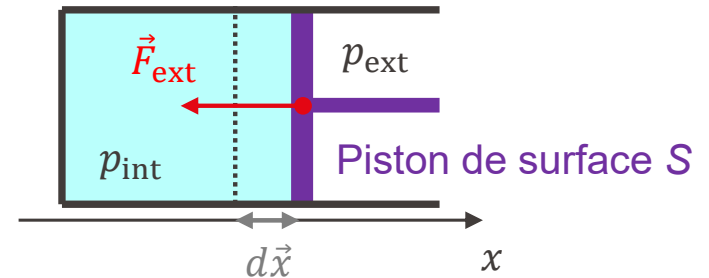
- Si \vec{F} et $d\vec{x}$ pointent dans la même direction, $\delta W > 0$
 \Rightarrow Le système reçoit le travail de la force extérieur (le travail s'ajoute au système).
- Si \vec{F} et $d\vec{x}$ pointent dans des directions opposées, $\delta W < 0$
 \Rightarrow Le système cède le travail de la force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

■ 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.

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

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

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

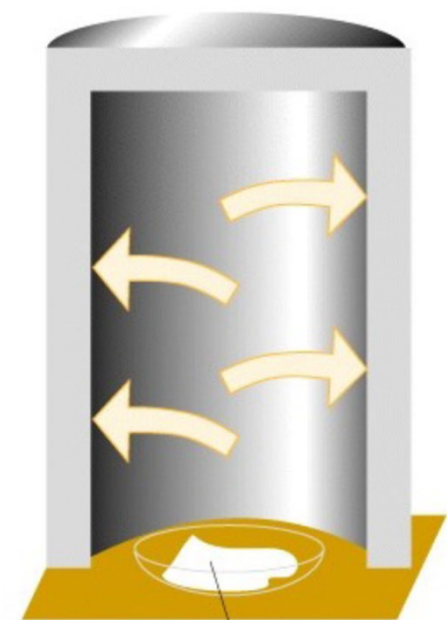
- Réaction à volume constant (isochore)

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

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.



CaCO₃ chauffé



EPFL Mesure de la variation d'énergie interne ΔU

14

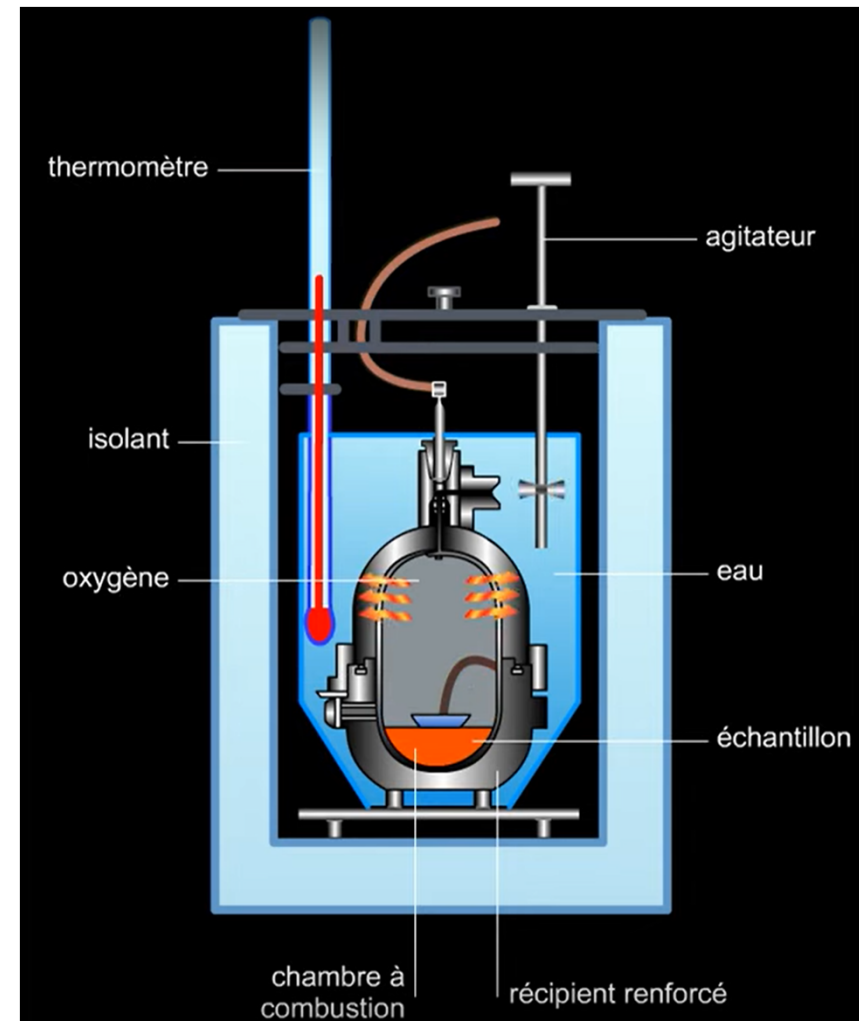
- Réaction à volume constant (isochore)

Bombe calorimétrique

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

\Rightarrow 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.



- 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 : $dH = dU + pdV + Vdp$

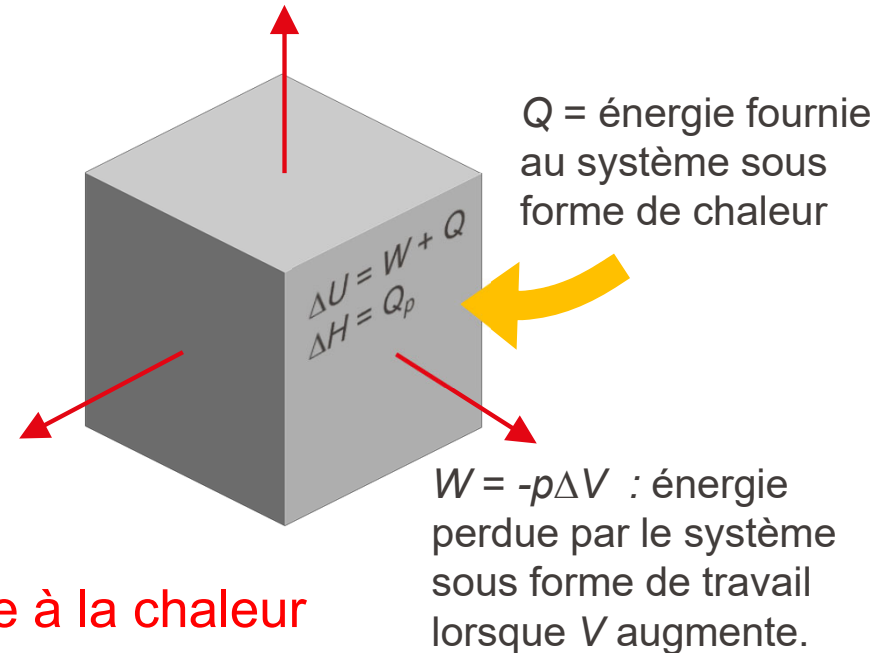
A pression constante ($dp = 0$) : $dH = dU + pdV$

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.

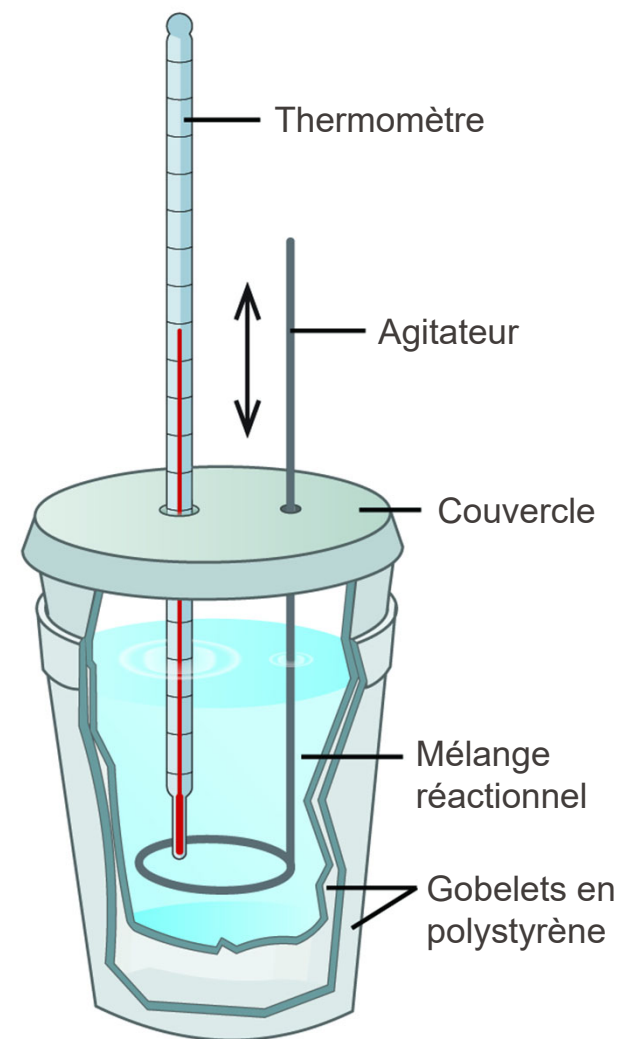
Forme différentielle

$$dH = C_p dT$$

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

Variation de
l'enthalpie en fonction
de la température

à pression
constante



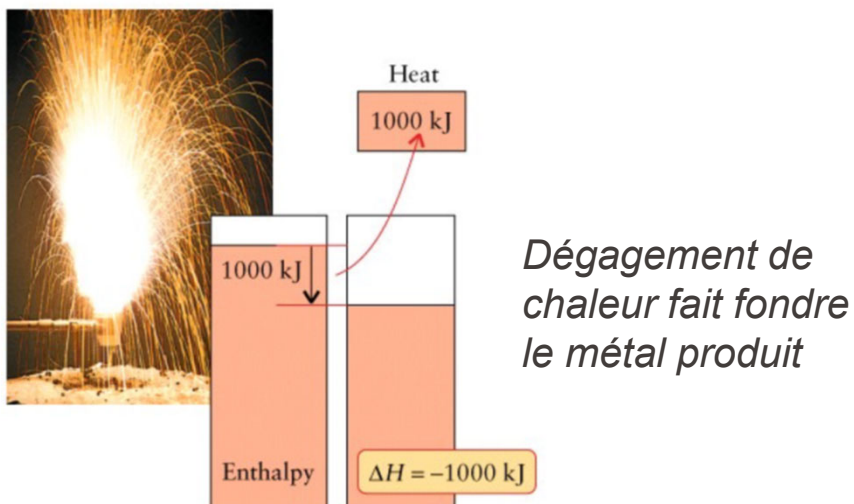
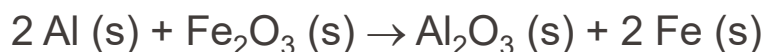
EPFL Processus exothermique et endothermique

17

Processus exothermique

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

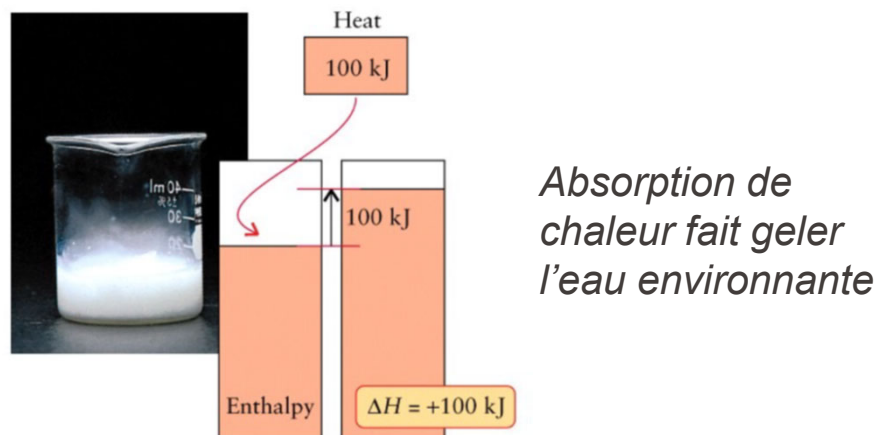
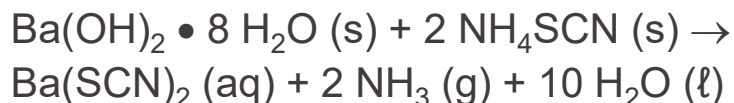
Ex : Réaction de la thermit



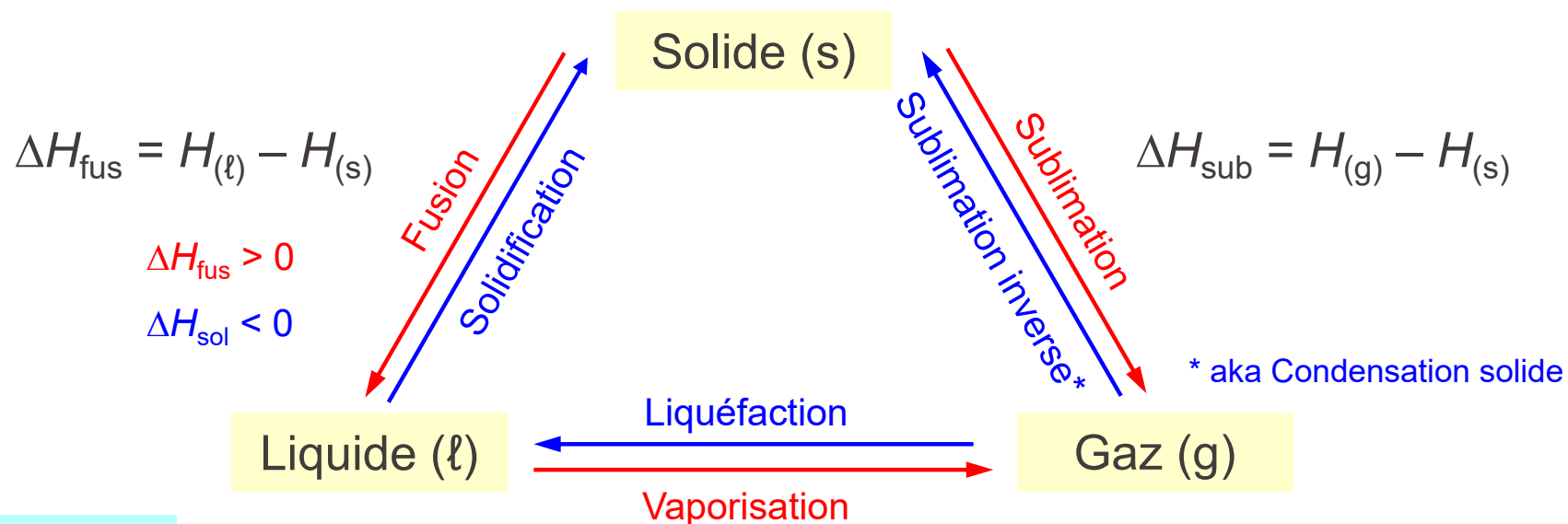
Processus endothermique

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

Ex : Hydroxyde de baryum + thiocyanate d'ammonium

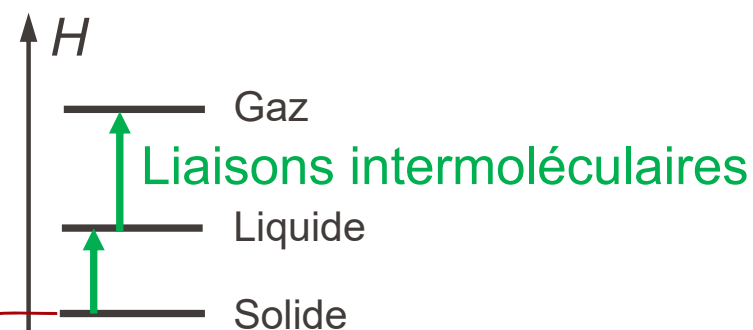


Enthalpie des changements d'états



Etat standard

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



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

Comment calculer l'enthalpie d'une réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir de données thermodynamiques tabulées ?

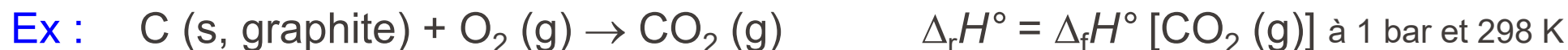
Les enthalpies de réaction trouvées dans les formulaires et tables sont mesurées dans des conditions standardisées (états standard : 1 bar, 1 mol de substance pure, température de référence de 25°C). Ces enthalpies standard de réaction sont généralement notées $\Delta_r H^\circ$ (ou $\Delta_r H^0$, ou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

Méthodes pour trouver n'importe quelle $\Delta_r H^\circ$:

- Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$
- 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).



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

Ex : $\Delta_f H^\circ [\text{N}_2 \text{ (g)}] = 0 \text{ kJ/mol}$

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

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

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

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

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

21



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 fait monter la température. La variation de température est mesurée et reliée à l'enthalpie selon la relation $\Delta_r H^\circ = C_p \Delta T$.

EPFL Enthalpies molaires standards de formation

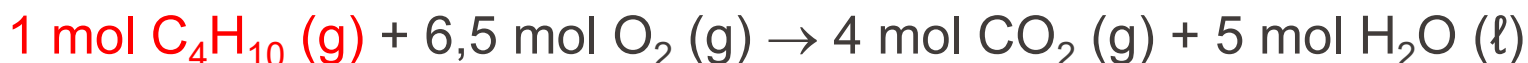
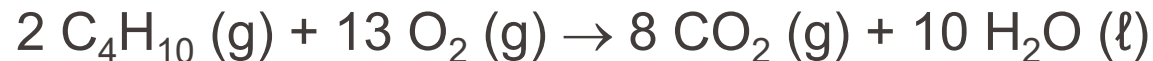
22

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).



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

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

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

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

\Rightarrow 1 mol de butane produit 2876,8 kJ de chaleur lors de sa combustion. (signe " - " \Rightarrow 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.

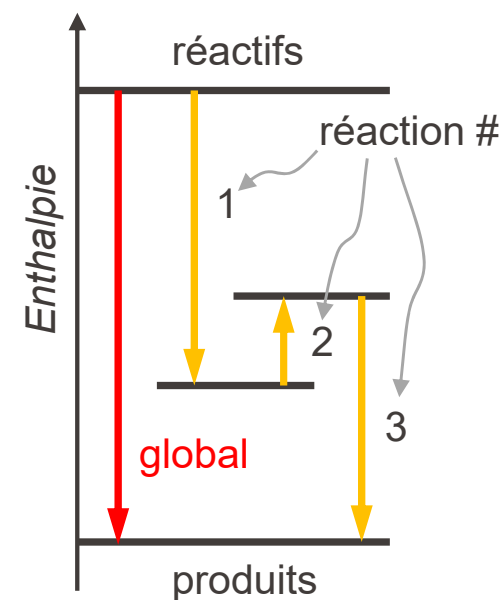
Ces étapes n'ont pas nécessairement besoin d'être réalisables au laboratoire.

- 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)



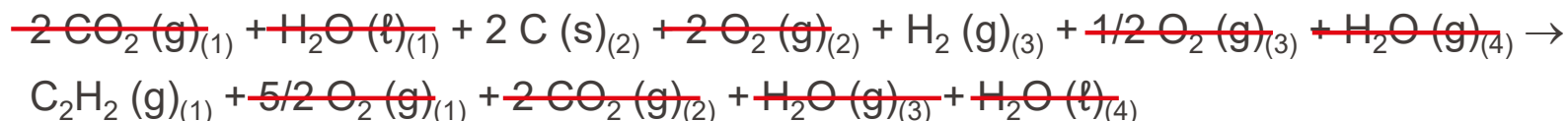
Exemple : Réaction de formation de l'acétylène



Données



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



Exemple : Réaction de formation de l'acétylène



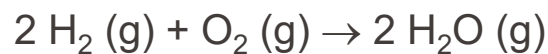
Données



$$(1) \Delta_r H^\circ = -2600 \text{ kJ} / 2 \text{ mol C}_2\text{H}_2$$



$$(2) \Delta_r H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



$$(3) \Delta_r H^\circ = -484 \text{ kJ} / 2 \text{ mol H}_2$$



$$(4) \Delta_r H^\circ = +44,0 \text{ kJ/mol}$$

L'enthalpie molaire standard de réaction de formation de l'acétylène à partir des valeurs de $\Delta_r H^\circ$ 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.

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

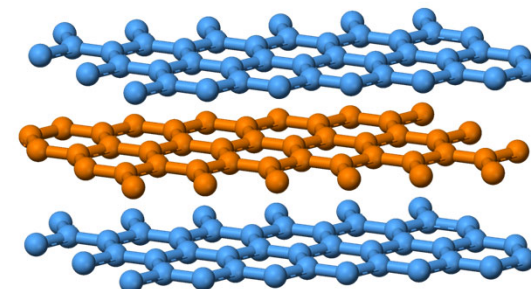
Pour faire une réaction, il faut d'abord casser toutes les liaisons des réactif, puis créer les nouvelles liaisons des produits.

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

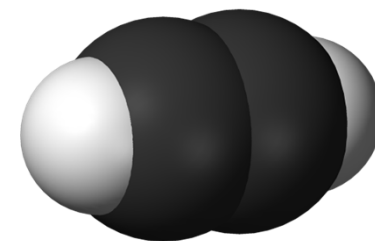
Exemple :



Graphite

Vaporisation de 2 C (s) \rightarrow 2 C (g)	2 · (+717 kJ/mol)
Cassure de la liaison H-H	+436 kJ/mol
Formation d'une liaison triple C \equiv C	-839 kJ/mol
Formation de 2 liaisons C-H	2 · (-413 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.

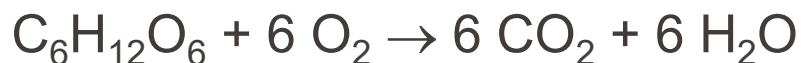
Toujours positive !

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	N≡N	941	Cl—I	208
C—Cl	339	O—H	467	Br—Br	193
C—Br	276	O—F	190	Br—I	175
C—I	240	O—Cl	203	I—I	149
C—C	347	O—I	234	S—H	363
C=C	614	O—O	146	S—F	327
C≡C	839	O=O	495	S—Cl	253
C—N	305	C—O	358	S—Br	218
C=N	615	C=O	745*	S—S	226
C≡N	891	C≡O	1072		

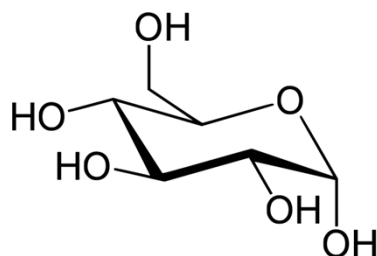
*Enthalpie de liaison de C=O dans CO₂ : 799 kJ/mol

Combustion du glucose

Exemple :



Réactifs		
Glucose	7 C-H	7 · 413 kJ/mol
	5 C-C	5 · 347 kJ/mol
	7 C-O	7 · 358 kJ/mol
	5 O-H	5 · 467 kJ/mol
		9'467 kJ/mol
O ₂	6 O=O	6 · 495 kJ/mol
	2'970 kJ/mol	
		12'437 kJ/mol



Produits		
CO ₂	6 · 2 · C=O	6 · 2 · 799 kJ/mol
	9'588 kJ/mol	
H ₂ O	6 · 2 · O-H	6 · 2 · 467 kJ/mol
	5'604 kJ/mol	
		15'192 kJ/mol

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

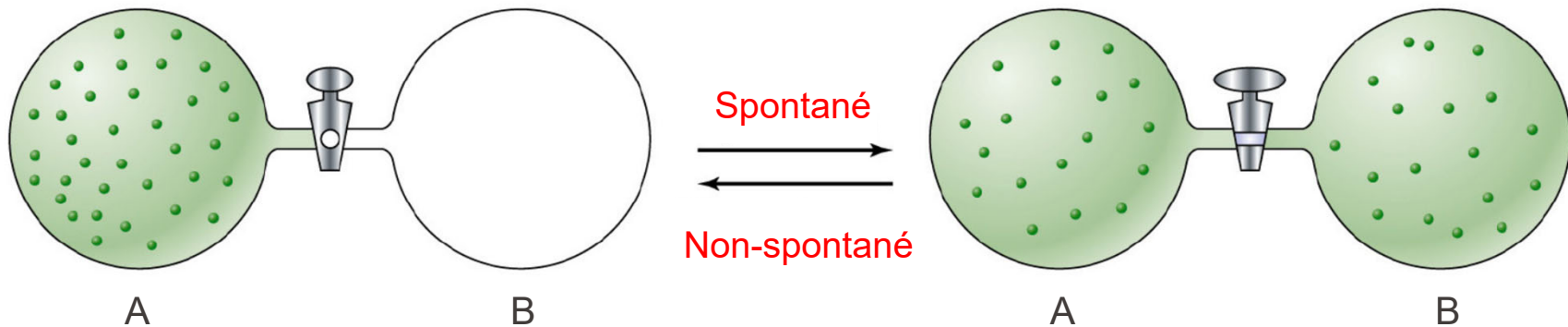
$$\Delta_r H^\circ = 12'437 - 15'192 = - 2'755 \text{ kJ/mol}$$

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

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.

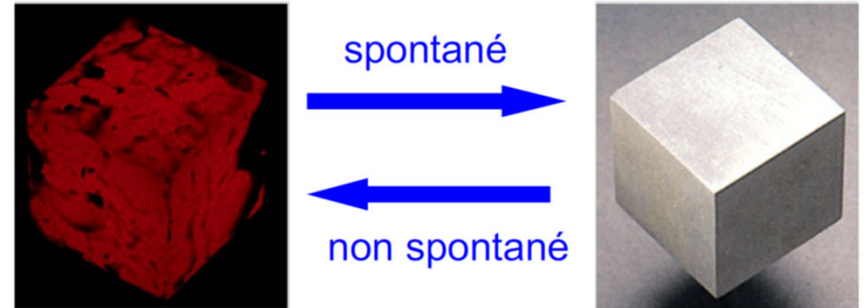
Processus **non-spontané** : ne se produit que s'il est provoqué.

EPFL Définition thermodynamique de l'entropie S

32

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.

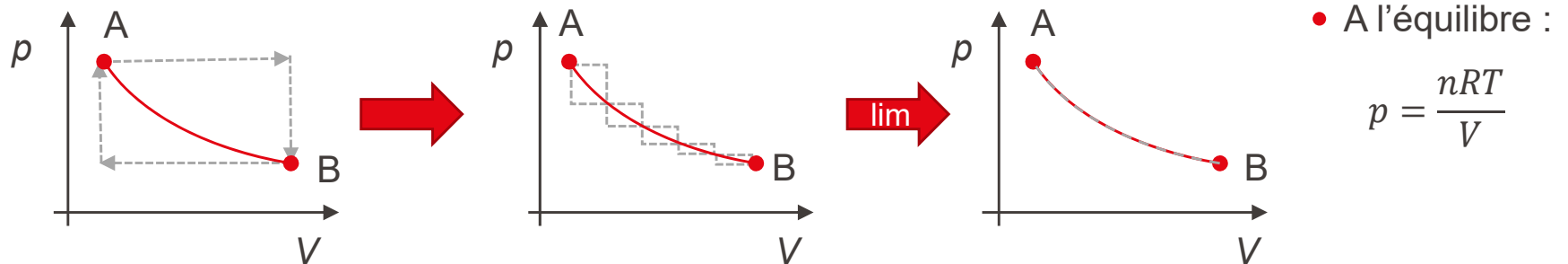
L'**irréversibilité** vient du fait que la chaleur et les molécules se dispersent **spontanément**. L'explication est statistique : Il y a plus de mouvements possibles qui dispersent une collection d'objets que de mouvements qui les gardent ensemble. Pour réaliser un processus non-spontané (inversion 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.**

EPFL Définition thermodynamique de l'entropie S

33

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



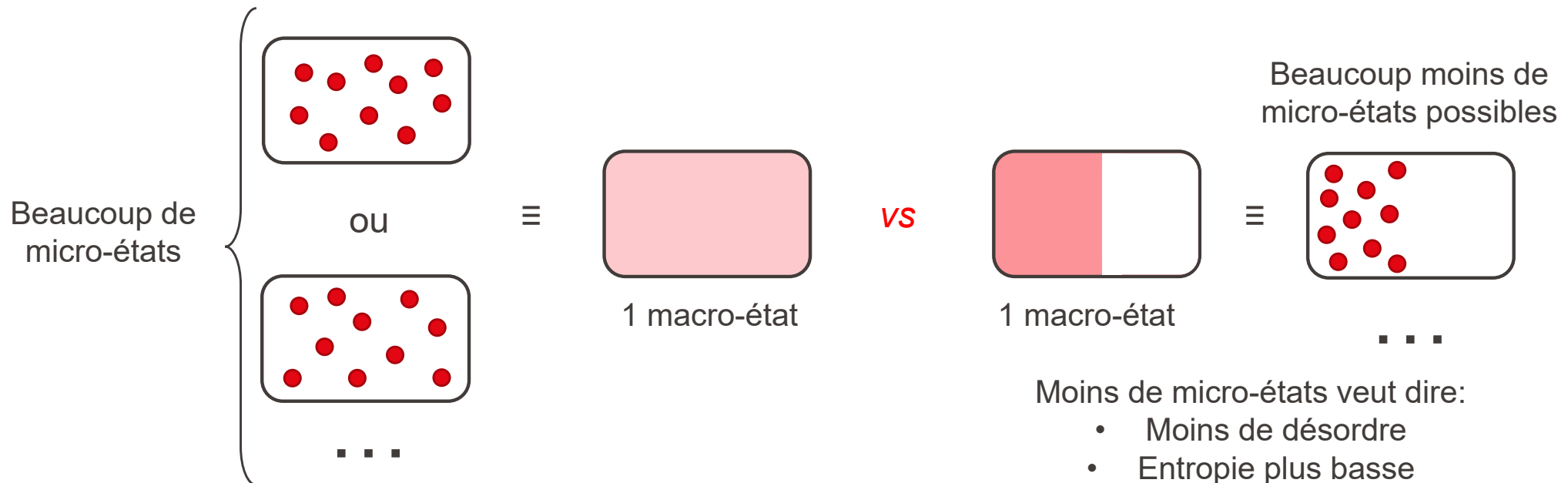
Les processus naturels sont toujours irréversibles.

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.

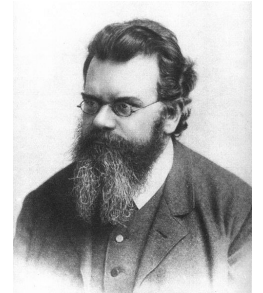


Définition statistique de l'entropie S

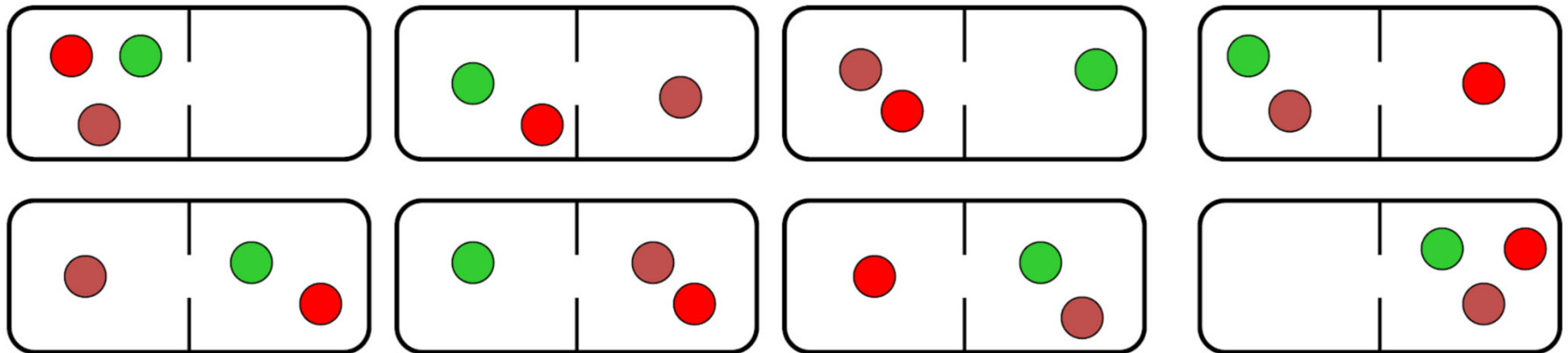
$$S = k_B \ln \Omega$$

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.

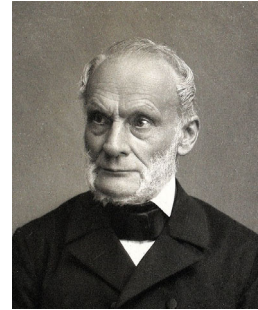
EPFL Deuxième principe de la thermodynamique

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

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{env}} \geq 0$$

$\Delta S_{\text{uni}} > 0 \longrightarrow$ **Spontanée**

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



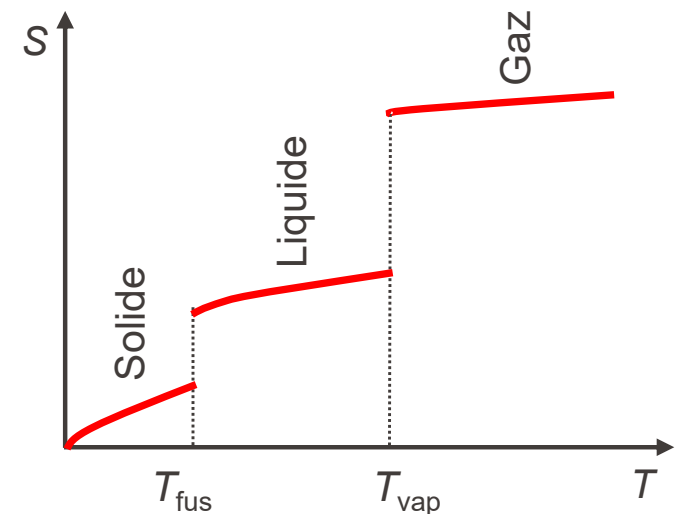
Rudolf Clausius
(1822-1879)

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 \Rightarrow plus de micro-états possibles \rightarrow 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 \rightarrow liquide et liquide \rightarrow 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 :

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

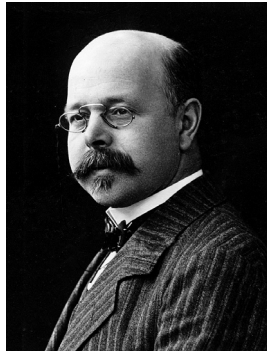
(forme infinitésimale)

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 $\Delta_r S^\circ$

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

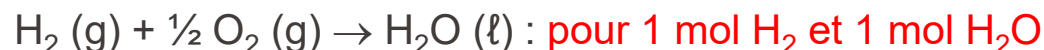
Attention à l'unité d'entropie !
(J/K vs kJ)

Entropie molaire standard (25°C)

ν_x : coefficient stœchiométrique de l'espèce x

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

Exemple : à $T = 298 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ bar}$



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

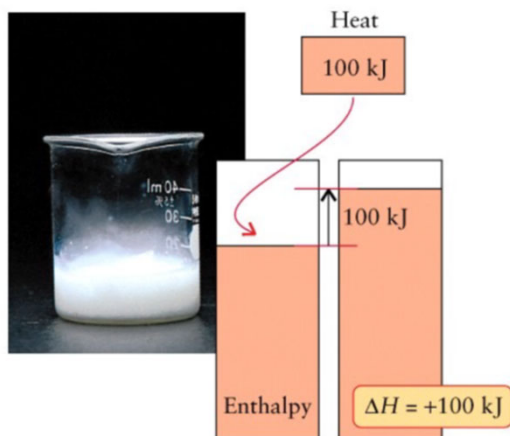
$$\Delta_r S^\circ = 69,9 - 130,7 - \frac{1}{2} 205,1 = -163,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (de H}_2\text{O)}$$

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

Substance	S_m° J·K ⁻¹ ·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 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.

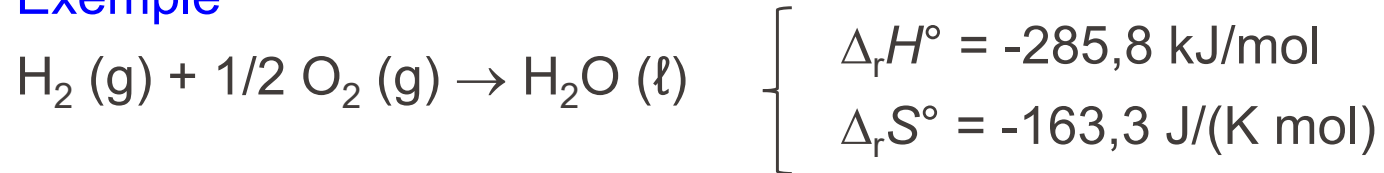
Question

- 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) $\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- c) $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$

EPFL Prédiction de la spontanéité d'une réaction

41

Exemple



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

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

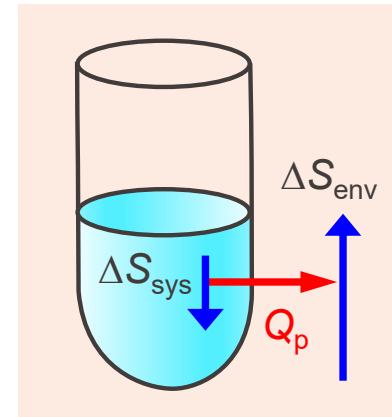
On peut toujours exprimer la variation d'entropie de l'environnement en fonction de la chaleur qu'il reçoit.

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

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

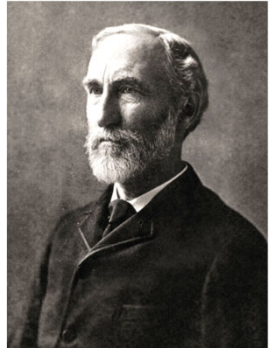
$$\Delta S_{\text{univers}} = -163,3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + \frac{285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298 \text{ K}} = 795,8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

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



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

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

Pour un système à pression et température constantes :

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

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

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

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

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 $\rightarrow \Delta_r G = 0 \quad \Delta_r S + \Delta S_{\text{env}} = 0$

- 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.

$\Delta_f G^\circ < 0$ → Le composé est stable par rapport aux corps simples,
par ex. $\text{H}_2\text{O} (\ell)$, $\Delta_f G^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f G^\circ > 0$ → Le composé est instable par rapport aux corps simples,
par ex. $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$, $\Delta_f G^\circ = 209 \text{ kJ/mol}$

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


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

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

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

44

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 :

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

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

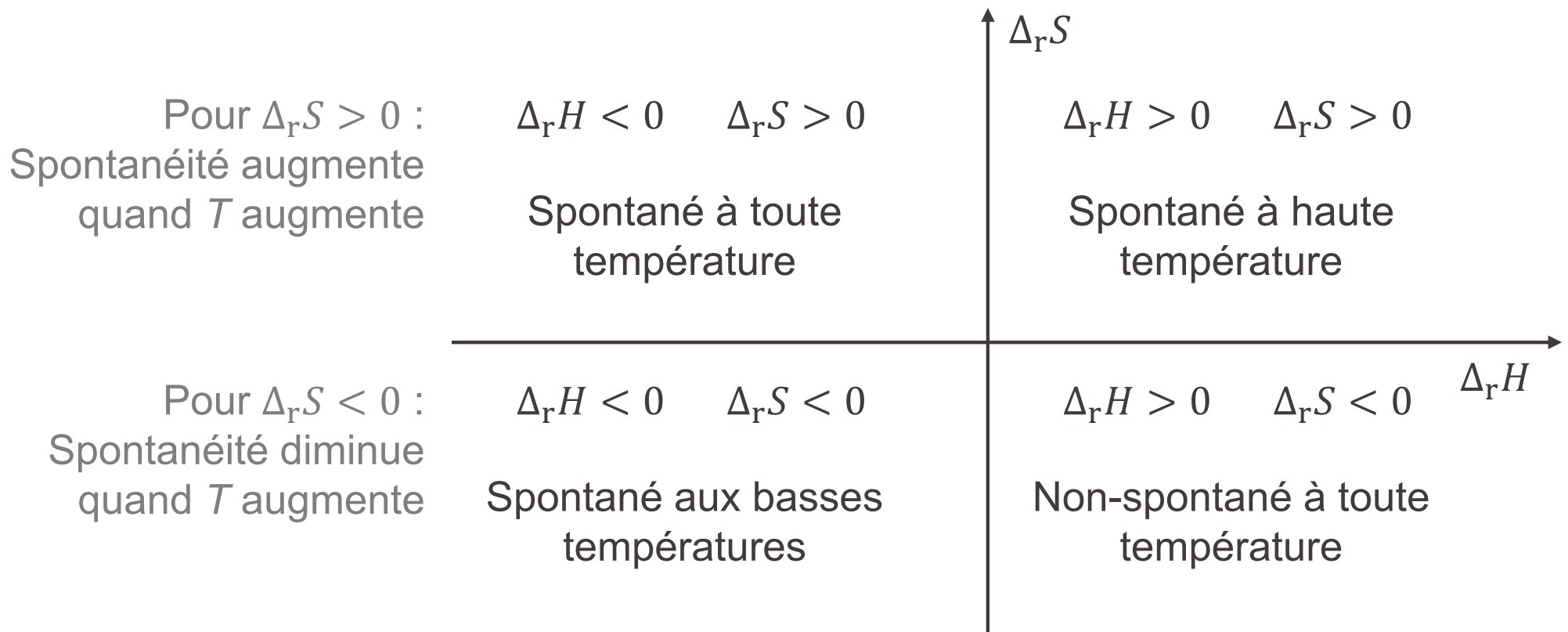
$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}) - S^\circ(\text{O}_2) = 2,86 \text{ J/(K mol)}$$

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

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.



EPFL Thermodynamique en cuisine - levure chimique

46



	NaHCO ₃ (s)	Na ₂ CO ₃ (s)	H ₂ O (g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f G^\circ$ [kJ·mol ⁻¹]	-851,0	-1044,4	-228,6	-394,4
$\Delta_f H^\circ$ [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) :

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

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

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

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

Spontané à haute température

EPFL Thermodynamique en cuisine - levure chimique

47



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 $\Delta_r H^\circ$ 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 $\Delta_r S^\circ$ à partir des entropies standard des réactifs et des produits.
- Estimer le signe de $\Delta_r S^\circ$ en comparant le nombre de moles de gaz dans les réactifs et les produits.
- Calculer l'énergie de Gibbs standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à partir des valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.
- Savoir si une réaction est spontanée ou non aux conditions standard en considérant les valeurs de $\Delta_r G^\circ$.
- Quantifier l'influence de la température sur la spontanéité d'une réaction.