

Cours No 9.1

Thermodynamique (suite)

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

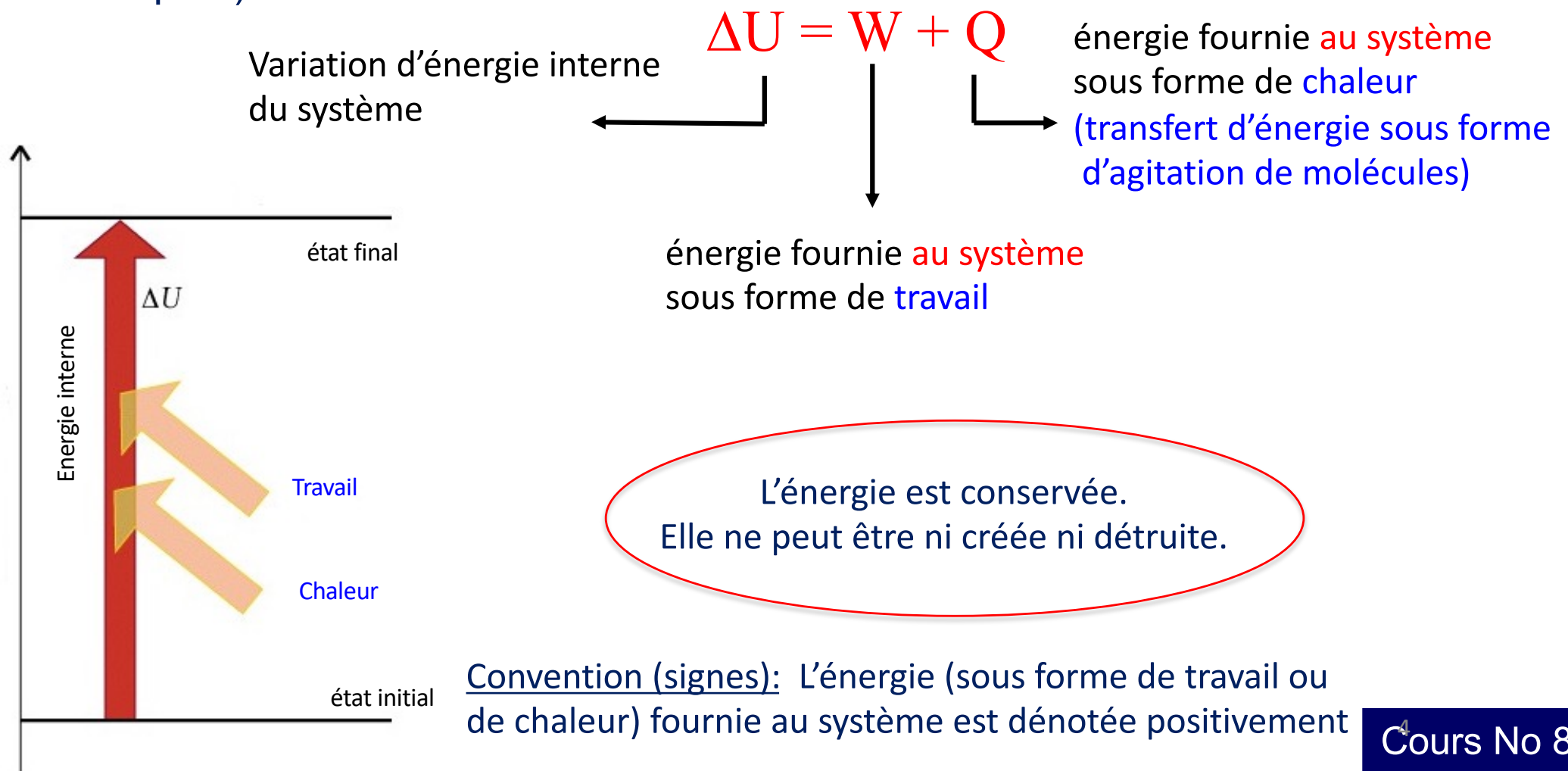
- Enthalpie
- Enthalpie standard d'une réaction, et de formation.
- Entropie
- Energie libre de Gibbs
- Deuxième et troisième principes de la thermodynamique

Objectifs du cours

- Continuer les principes de base de la thermodynamique, et aboutir aux réactions d'équilibre en chimie.
- Plus d'informations: Hill, Chimie des solutions, chapitre 6

Rappel:Premier principe de la thermodynamique

Durant une transformation (transformation physique ou réaction chimique), la **variation d'énergie interne** du système est égale à la somme de la **quantité de chaleur Q** échangée avec l'environnement et du **travail W** fourni (mécanique, électrique..).



Rappel : Chaleur d'une transformation

Réaction à volume constant = dans un récipient fermé

→ Réaction isochore ($V = \text{const.}$) $\Rightarrow W = -p\Delta V = 0$

Pas d'expansion du gaz
contre l'atmosphère
environnante:

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

$$\Delta U = Q_v$$



CaCO₃ chauffé



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

Chaleur de transformation à pression constante

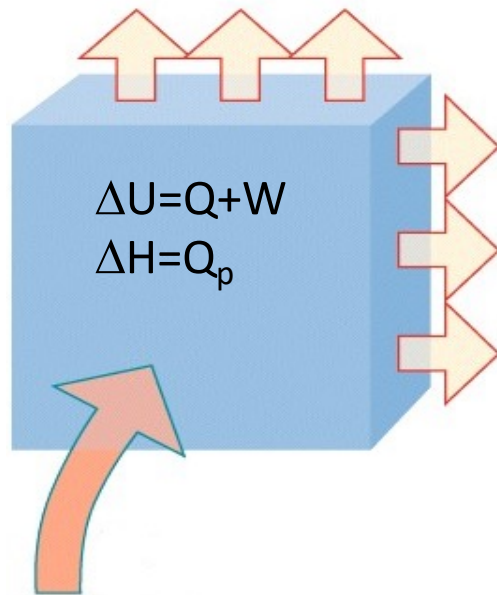
Dans la majorité des cas, les transformations (réaction chimique) se déroulent à **pression constante** dans des récipients ouverts (système ouvert). Dans ce cas le volume peut varier et un travail mécanique être échangé. La variation de l'énergie interne ΔU n'est plus égale à la seule chaleur.

Définition d'une nouvelle fonction d'état du système appelée **enthalpie H**

$$H = U + pV \quad p: \text{pression externe} \quad V: \text{volume du système}$$

Chaleur de transformation à pression constante

$W = -P\Delta V$: énergie perdue par le système sous forme de travail lorsque V augmente



Q = énergie fournie au système sous forme de chaleur

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{pour } \Delta p = 0)$$

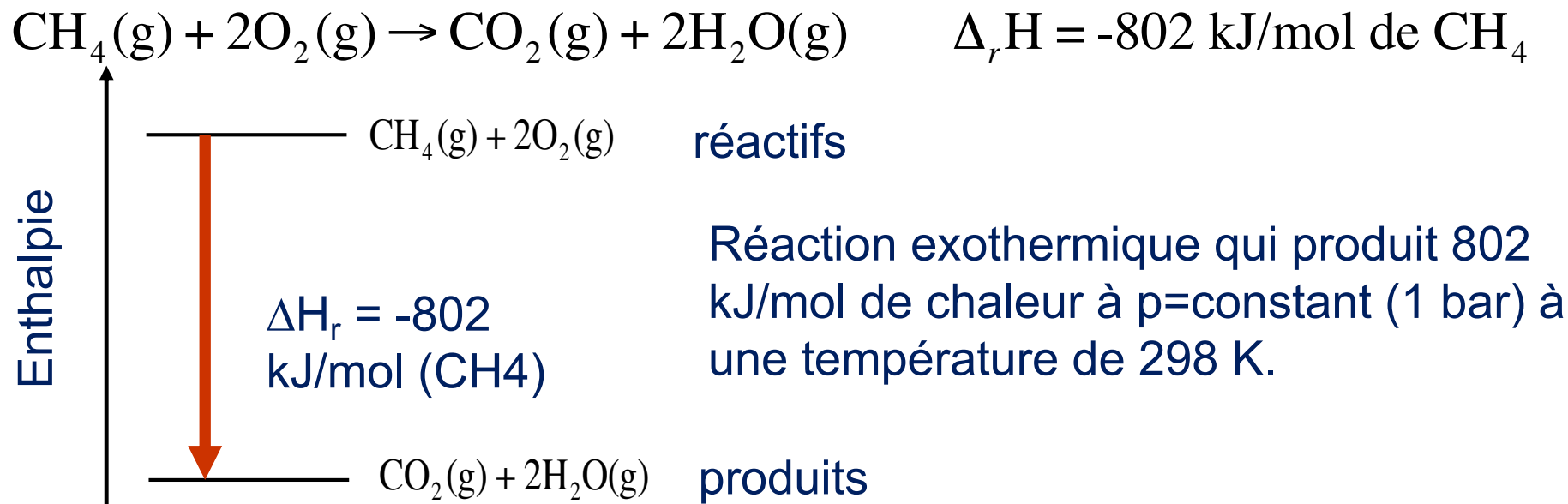
$$\text{Avec } \Delta U = W + Q = -p\Delta V + Q \quad (\text{premier principe})$$

$$\Delta H = Q_p$$

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

Enthalpie de réaction ΔH_r (à $P=1\text{bar}$)

L'enthalpie de réaction ΔH_r correspond à la différence d'enthalpie entre les produits et les réactifs de la réaction sous une pression constante $p = 1\text{ bar}$.



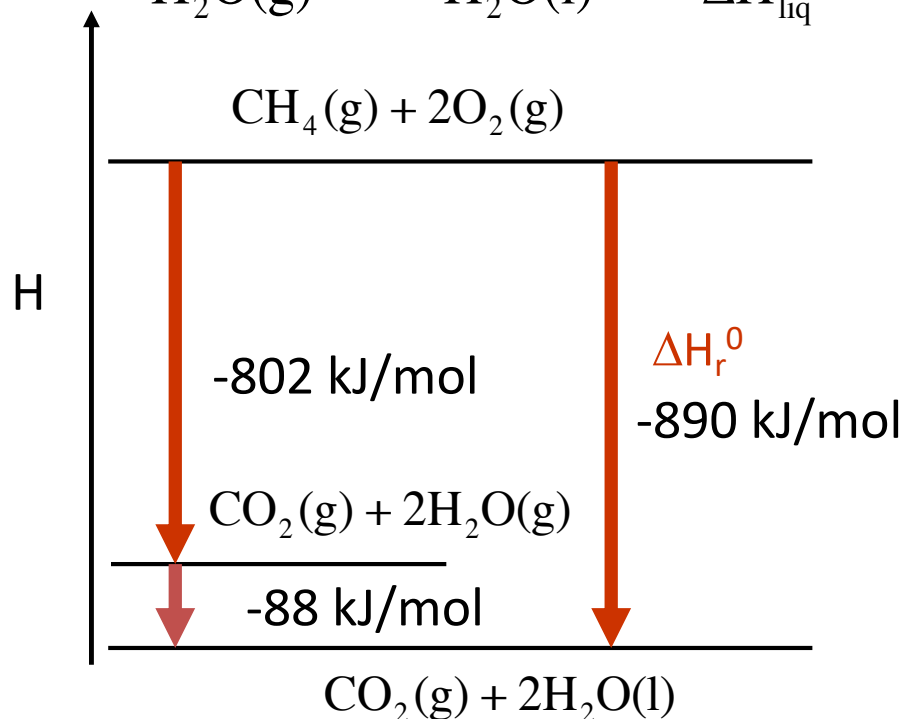
équation thermochimique

= équation chimique + enthalpie de réaction

Enthalpie **standard** de réaction ΔH_r^0 (état standard)

C'est l'enthalpie de réaction lorsque les réactifs dans leur état standard sont transformés en produits dans leur état standard

$$\Delta H_r^0 = H^0 (\text{produits}) - H^0 (\text{réactifs})$$



L'enthalpie pour réactifs et produits à l'état standard, c'est à dire pour **1 mol de substance pure à l'état le plus stable à 1 bar et 25°C (298 K)**(température de référence)

Pour un gaz: l'état standard est le gaz à une pression 1 bar
Pour un liquide ou un solide: l'état standard est la substance pure dans sa forme la plus stable à 1 bar et à la température d'intérêt (souvent 25°C)
Pour une substance en solution: l'état standard est une concentration 1 mol/L.

Enthalpie **standard de formation** ΔH_f^0

C'est l'enthalpie de réaction de formation d'une mole de composé à partir des éléments dans leur état de référence (dans leur forme simple la plus stable à une pression de 1 bar et à une température T (généralement prise à 298K)).



pour une mole ABC à 1 bar et 298 K

ΔH_f^0 est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.

Ex : $\Delta H_f^0 (\text{N}_2(\text{g})) = 0$

$\Delta H_f^0 (\text{C}(\text{s, graphite})) = 0$

$\Delta H_f^0 (\text{C}(\text{s, diamant})) = +1.9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^0 (\text{C}(\text{s, C}_{60})) = +41 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = +226.73 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0$$

Enthalpie molaire **standard** de formation ΔH^0_f

$p = 1 \text{ bar}, T = 298 \text{ K}$

Composé chimique	Masse molaire (g)	(kJ/mole)	
CO ₂ (g)	44	-393.5	
NH ₃ (g)	17	-46.1	
CH ₄ (g)	16	-74.6	
C ₂ H ₆ (g)	30	-84.7	
C ₃ H ₈ (g)	44	-103.88	
C ₄ H ₁₀ (g)	58	-126.2	
H(g)	1	218	
O(g)	16	249.28	
O ₂ (g)	32	0	
C (graphite)	12	0	
C (diamant)	12	1.92	
H ₂ O (liquide)	18	-285.8	
H ₂ O (gaz)	18	-241.8	

Détermination de l'enthalpie **standard** de réaction

C'est la différence d'enthalpie entre les produits purs sous 1 bar et les réactifs purs à la même pression et à la même température (la température n'est pas spécifiée par les conditions standard)

L'enthalpie standard de toute réaction peut être calculée à l'aide d'une combinaison linéaire des enthalpies standard de formation de ses réactifs et produits:

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p v_i \Delta_f H_i^0 (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r v_j \Delta_f H_j^0 (\text{réactifs})$$

où v_i est le coefficient stœchiométrique du produit i et v_j celui du réactif j .

La loi d'additivité (loi de Hess): ΔH ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. La variation d'enthalpie ΔH d'une réaction est toujours la même, que cette réaction se produise directement ou en plusieurs étapes.

Enthalpie lors du chauffage d'un corps pur

Lorsque l'on chauffe un corps pur, on lui fournit de l'énergie sous forme de chaleur. Il y a alors deux conséquences possibles:

- Sa température augmente, et cela dépend aussi de la masse du corps et d'une propriété du matériau qui s'appelle sa chaleur spécifique (ou capacité calorifique spécifique).
- Il peut aussi changer de phase: de solide à liquide, puis à vapeur (ou directement de solide à vapeur).

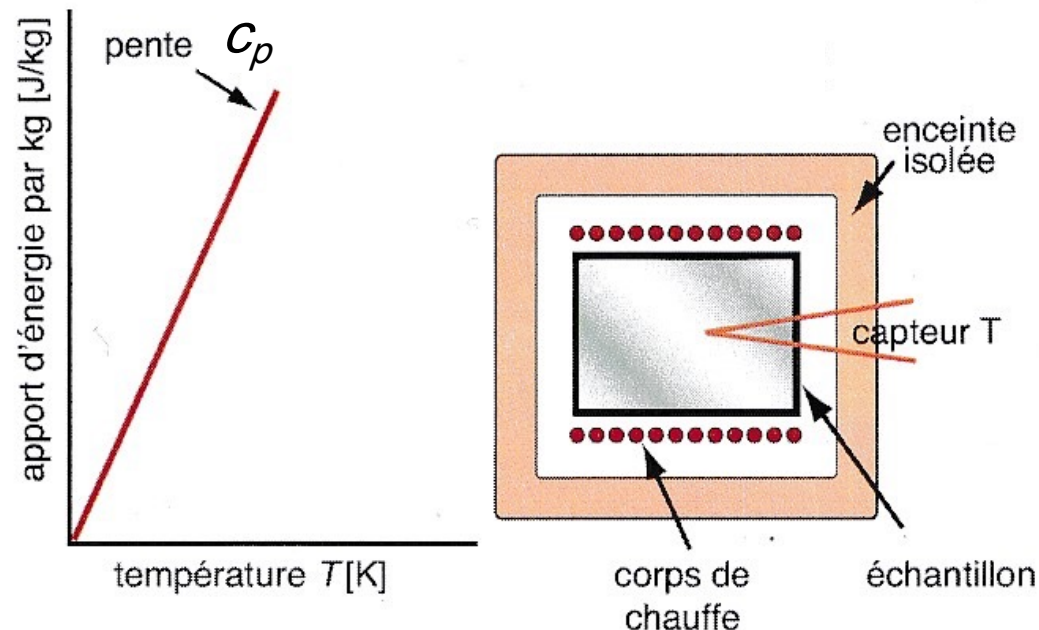


Glace carbonique, se transforme de solide à vapeur par sublimation lorsqu'on la met à température ambiante

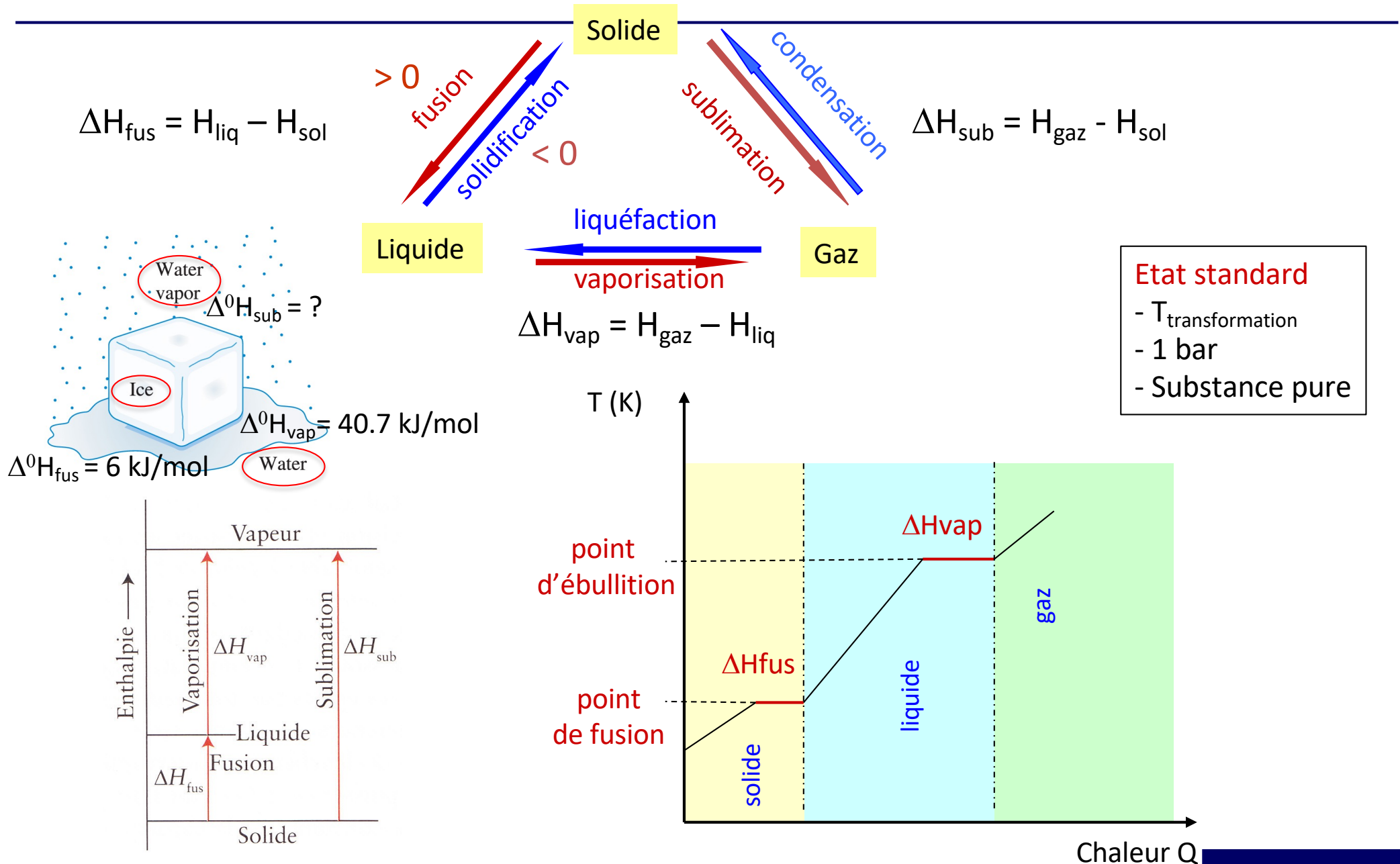
Chaleur spécifique

La chaleur spécifique (ou la capacité calorifique spécifique) c_p d'une substance est l'énergie qu'il faut apporter à un kg de matière pour augmenter sa température de 1° Kelvin. C'est une grandeur intensive, c_p est définie à pression constante (et il existe aussi un c_v à volume constant). Si on considère la capacité calorifique en J/K, alors c'est une grandeur extensive, car elle change avec la masse de matière, elle vaut alors $C = m c_p$.

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT} \quad [J K^{-1} kg^{-1}]$$



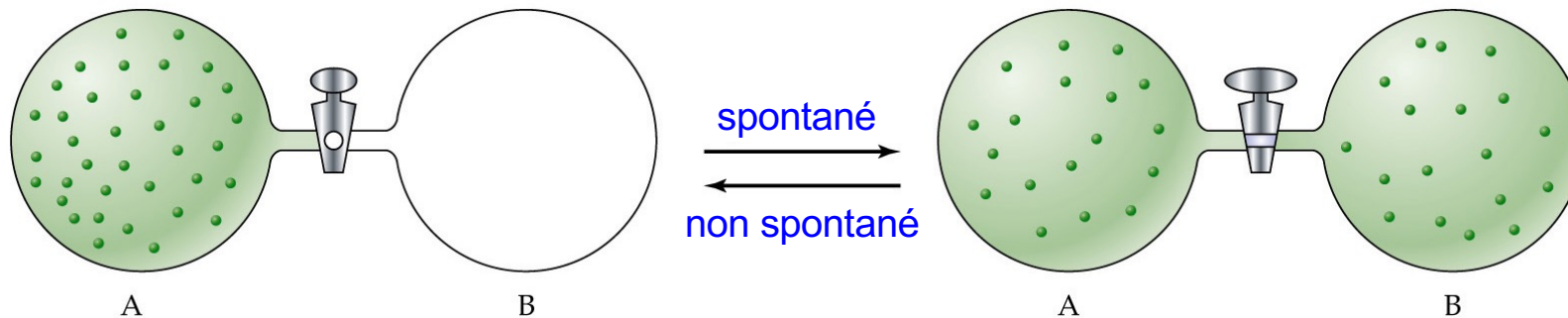
Enthalpie de changement d'état



Limite du premier principe de la thermo

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 : rien ne s'oppose au retour à l'état initial.



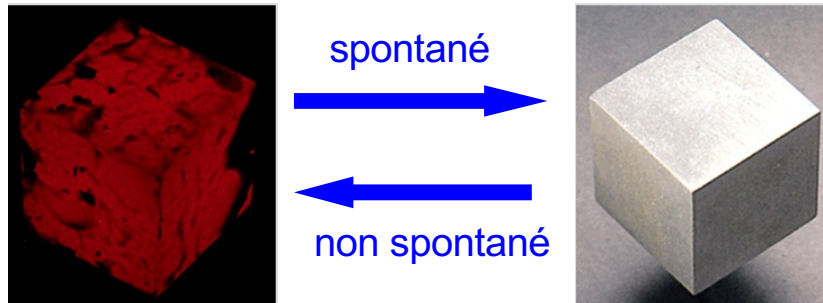
Le premier principe ne s'oppose pas au retour à l'état initial.

Processus **spontané** : a tendance à se produire sans influence extérieure

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

L'entropie

processus spontané et irréversible



Exemple: Bloc de métal chaud sorti du four, a tendance à refroidir

→ l'énergie de vibration de ses atomes tend à se dissiper dans le milieu extérieur

Evolution inverse :
permise par le premier principe,
mais pas réalisée dans la réalité.

On définit une nouvelle fonction d'état (grandeur extensive), qui s'appelle **l'entropie**, et qui relie la chaleur Q et la température T . Pour un système dans lequel une quantité de chaleur Q est échangée de manière réversible, à la température T à laquelle le transfert se produit (c'est-à-dire très lentement et à température pratiquement constante):

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \text{en J/K}$$

- Mesure le désordre d'un système
- Donne un **critère pour la spontanéité d'un processus**

Deuxième principe de la thermodynamique

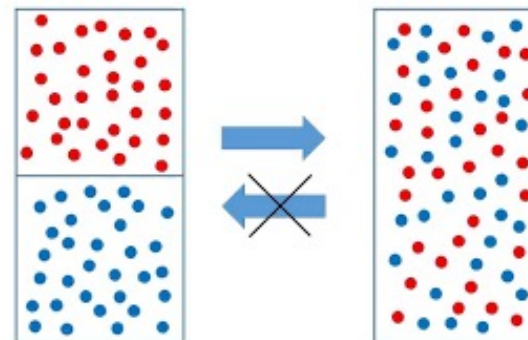
Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation totale de l'entropie de l'univers (système + environnement).

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{env}} \quad \Delta S_{\text{uni}} > 0$$

Augmentation de l'entropie: 2 méthodes

- ➡ Par chauffage : augmentation du mouvement des molécules/atomes et donc augmentation du désordre relatif des molécules/atomes
- ➡ Par augmentation de l'espace pour disperser les molécules/atomes

Plus le désordre est grand
dans un système,
plus son entropie est élevée

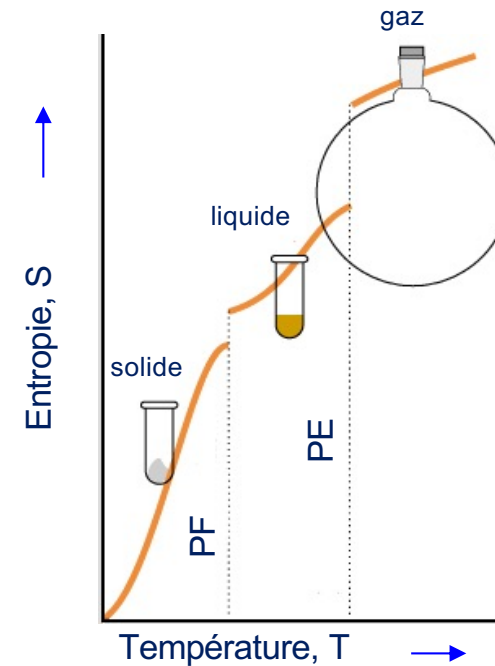
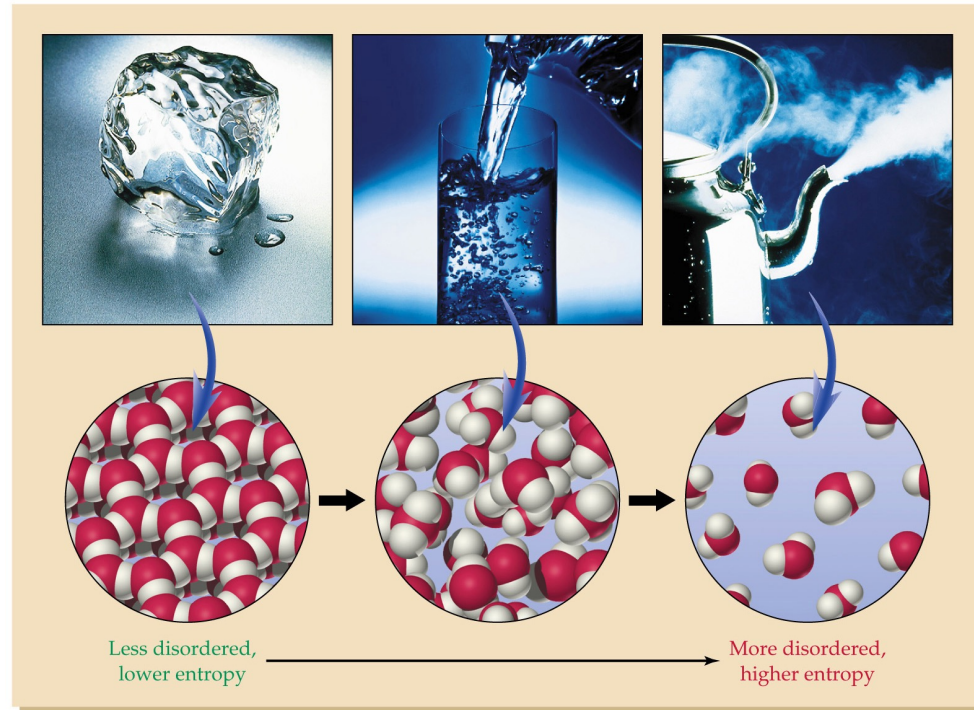


Variation d'entropie associée à un changement d'état

phase: solide

liquide

gazeux



$S_{\text{substance}}$ augmente:

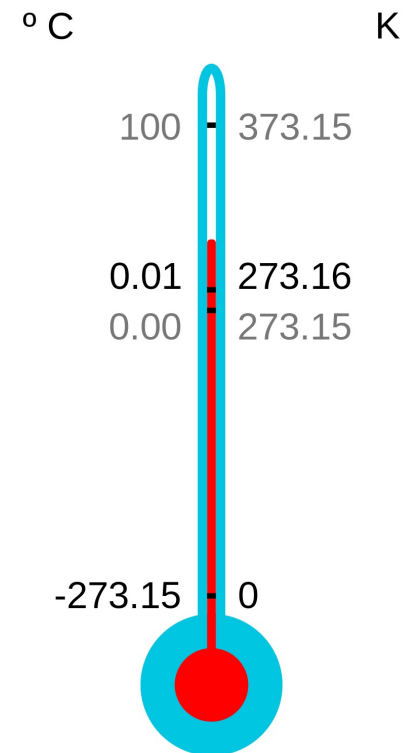
- elle fond
- elle se vaporise
- T augmente

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

Troisième principe de la thermodynamique

- Un cristal parfait n'offre à $T = 0 \text{ K}$ qu'un seul état microscopique aux atomes, aux molécules ou aux ions qui le composent.
- Une substance pure, parfaitement cristalline (ordre parfait) à une température $T = 0 \text{ K}$ (pratiquement impossible d'atteindre) possède une entropie absolue nulle $S = 0$.
- **L'entropie est définie selon une échelle absolue** (contrairement à l'énergie interne et à l'enthalpie)



Entropie molaire standard

Le troisième principe implique que, contrairement aux autres fonctions d'état, la valeur de l'entropie absolue S est accessible pour un composé.

Réactifs (R) $\rightarrow$ Produits (P)

$$\Delta S_r^0 = \sum n_P (S^0)_P - \sum n_R (S^0)_R$$

en J/(K mol),

n = coefficient stœchiométrique

S^0 = entropie molaire standard: entropie d'une mole d'une substance à la pression normale et à une température donnée.

$S^0(\text{gaz}) \gg S^0(\text{liquides, solides})$

Entropies molaires standard (25° C)

Substance	S_m^0 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

Dans une réaction, une variation du nombre de moles gazeuses prédomine, en général, sur toute autre variation d'entropie.

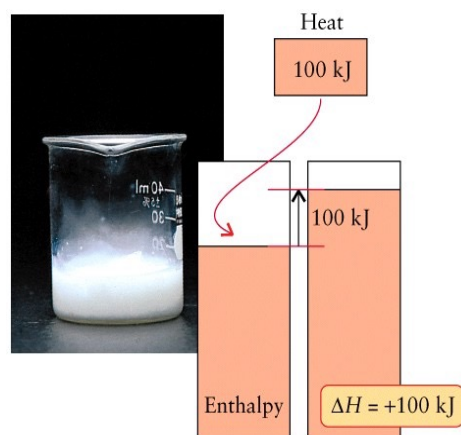
Une réaction endothermique peut-elle être spontanée?

Processus endothermique = Processus qui absorbe de la chaleur à pression constante

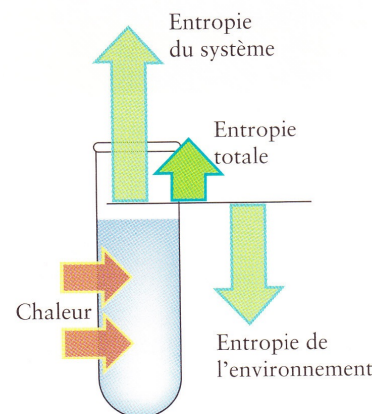


réactifs: 3 moles de solide produits: 1 mole de solide
10 moles de liquide
2 moles de gaz

$$\Delta_r S > 0$$



La vapeur d'eau atmosphérique est condensée en givre sur la paroi extérieure du bécher



système: $\Delta_r S > 0$
environnement: $\Delta S < 0$

→ $\Delta S_{\text{universe}} > 0$
→ spontanée

Une réaction endothermique n'est spontanée que si l'entropie du système augmente assez pour surmonter la diminution d'entropie de l'environnement.

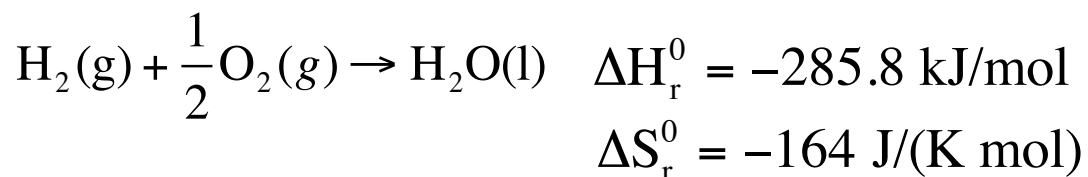
Prédiction de la spontanéité d'une réaction

Pour déterminer si un processus est spontané ou non, il faut déterminer deux variations d'entropies, celle du système et celle d'environnement, puis examiner le signe de la somme de ces deux variations.

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = \Delta S_r^0 + \frac{Q}{T}$$

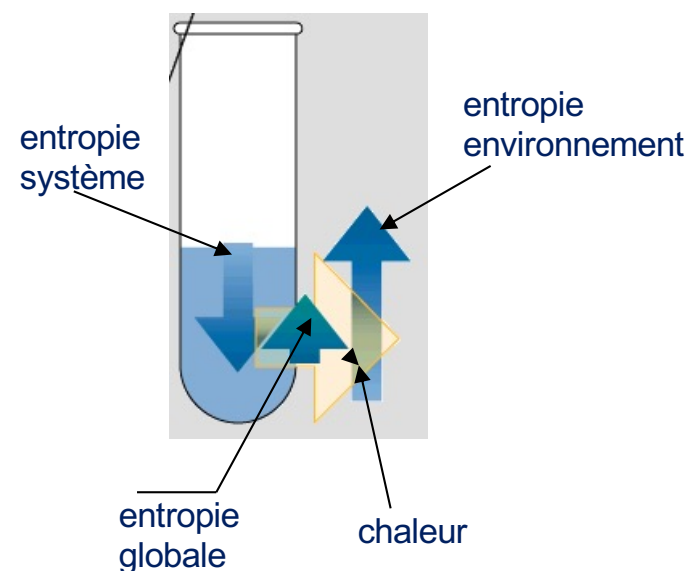
Pour un système maintenu à pression constante, la chaleur qui quitte le système peut être égale à la variation d'enthalpie du système: $Q = \Delta H$ et par conséquent $Q_{\text{env}} = -\Delta H$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_r^0 + \frac{-\Delta H_r^0}{T}$$



$$\Delta S_{\text{univers}} = -164 \text{ J/(K mol)} + \frac{285.8 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} = 795 \text{ J/(K mol)}$$

$$\Delta S_{\text{universe}} > 0 \quad \rightarrow \quad \text{réaction spontanée}$$



Enthalpie libre (énergie de Gibbs) ΔG

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

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_r^0 + \frac{-\Delta H_r^0}{T}$$

Cette équation permet de calculer la variation d'entropie totale à partir d'informations sur le système seul. Elle est limitée par le fait qu'elle n'est valable qu'à pression (externe) et température constantes.

$$-T\Delta S_{\text{univers}} = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

Défini comme
 ΔG_r^0

On peut prévoir la spontanéité d'une réaction en étudiant la **variation d'enthalpie libre ΔG (J/mol)** du système

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

$$\Delta G_r^0 < 0$$

Processus spontané

$$\Delta G_r^0 > 0$$

Processus non spontané

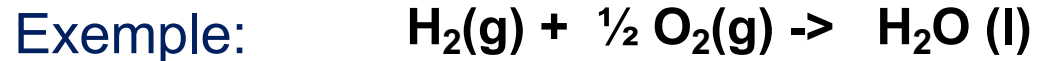
Le processus inverse est spontané

Enthalpie libre (énergie de Gibbs) ΔG

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r$$

$$\left[\begin{matrix} \text{énergie} \\ \text{utile} \end{matrix} \right] = \left[\begin{matrix} \text{énergie} \\ \text{disponible} \end{matrix} \right] - \left[\begin{matrix} \text{énergie thermique} \\ \text{perdue} \end{matrix} \right]$$

Travail maximal possible
sans expansion ($p\Delta V$)
à T, p = const.



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ = -237.13 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r H^\circ = -285.83 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r S^\circ = -163.4 \text{ J/K mol} \\ \text{Conditions standard : 1 bar, 298 K} \end{array} \right.$$

Enthalpie libre (énergie de Gibbs) **standard** ΔG^0

Réactifs (R) $\rightarrow$ Produits (P)

ΔG_f^0 **Enthalpie libre standard de formation**, par mole de composé, 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.

$\Delta G_f^0 < 0$ $\longrightarrow$ Le composé est stable par rapport aux corps simples

e.g.: $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$; $\Delta G_f^0 = -237 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_f^0 > 0$ $\longrightarrow$ Le composé est instable par rapport aux corps simples

e.g.: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$; $\Delta G_f^0 = 209 \text{ kJ/mol}$

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta G_r^0 = \sum n_P (\Delta G_f^0)_P - \sum n_R (\Delta G_f^0)_R$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

en kJ/mol, n = coefficient stœchiométrique

ΔG_f^0 = enthalpie libre de formation dans les conditions standard

Résumé

- La deuxième loi de la thermodynamique indique que l'entropie augmente dans tout processus spontané. On peut donc définir l'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs) en considérant l'enthalpie et l'entropie d'une réaction chimique. Cette dernière correspond à l'énergie disponible d'une réaction, qui pourra être fournie pour donner un travail par exemple.
- La troisième loi indique que l'entropie est nulle quand la température absolue vaut zéro pour un cristal parfait. C'est un concept théorique mais cela permet de définir une valeur absolue de l'entropie.
- Enthalpie, entropie et enthalpie libre sont des fonctions d'état, et on peut expérimentalement déterminer les changements de ces valeurs lors d'une réaction chimique.
- On définit aussi les valeurs standards qui sont des valeurs de références à une certaine pression et température, cela permet de communiquer ces valeurs et de donner une base de référence pour tous.

A retenir du cours d'aujourd'hui

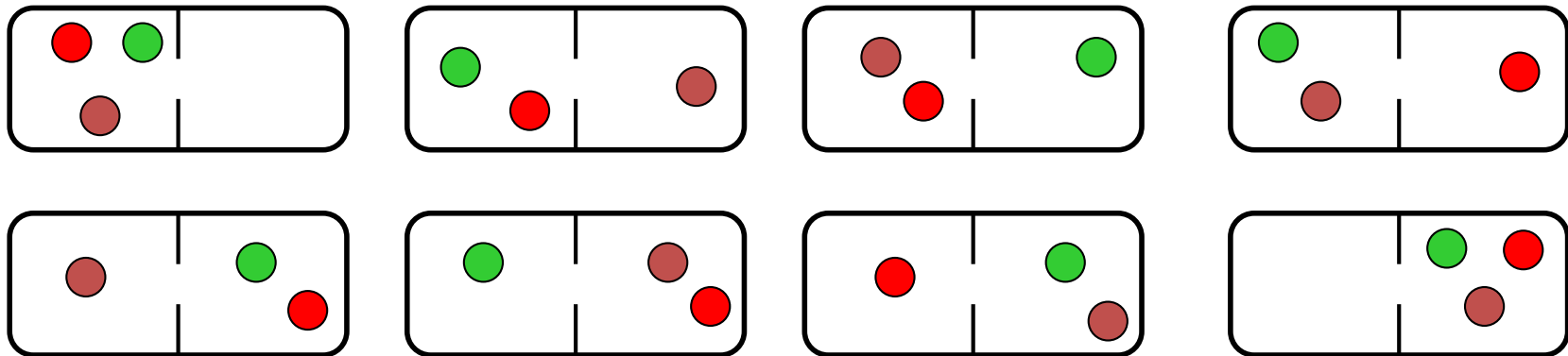
- *Les définitions principales d'énergie interne, enthalpie, endothermique, exothermique, conditions standard*
- *Ecrire et utiliser une équation thermochimique*
- *Ecrire et utiliser le premier principe de la thermodynamique*
- *Utiliser les enthalpies standard de formation pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction.*
- *Evaluer la variation d'entropie*
- *Utiliser la variation d'enthalpie libre pour déterminer la spontanéité d'un processus à une température donnée*

Annexe: Définition statistique de l'entropie

L. Boltzmann (1896) a donné une définition statistique de l'entropie:

$$S = k_B \ln W$$

où k_B (ou k) = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K = R/N_A est la constante de Boltzmann
et W le nombre d'états microscopiques dans lesquels le système peut se trouver et qui possèdent la même énergie



Tous les atomes à gauche:	$W=1 \rightarrow S=0$
2 atomes à gauche, 1 à droite:	$W=3 \rightarrow S>0$
1 atome à gauche, 2 à droite:	$W=3 \rightarrow S>0$
Tous les atomes à droite:	$W=1 \rightarrow S=0$

Pour $N = n \cdot N_A$ particules
avec $W = \text{constante} \times \text{Volume}$

$$\Delta S = N k \ln \frac{V_2}{V_1} = n N_A k \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Annexe: Entropie et Désordre

La multiplicité des états microscopiques correspond au désordre du système. Ce désordre est d'autant plus grand que W est grand. L'entropie S est donc une mesure du désordre et les transformations spontanées se déroulent apparemment dans le sens d'une augmentation du désordre.

Plus le désordre est grand dans un système,
plus l'entropie est élevée