

Cours No 8.2
Thermodynamique/ réactions
chimiques

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

- Rappel: formation des molécules
- D'où vient l'énergie des réactions (enthalpie)?
- Qu'est ce que la thermodynamique
- Energie interne

Objectifs du cours

- Revenir vers les principes de base de la chimie qui forme les liaisons entre les matériaux, mais cette fois en mettant l'accent sur l'énergie, sous diverses formes et les effets de la température et de la pression.
- C'est un petit avant goût de la thermodynamique qui sera vue en physique au deuxième semestre, mais vu du côté chimie/matériaux qui nous permettra d'expliquer les états des matériaux et la formation des alliages de plusieurs matériaux et leur état en fonction de la température/pression et de leur composition.

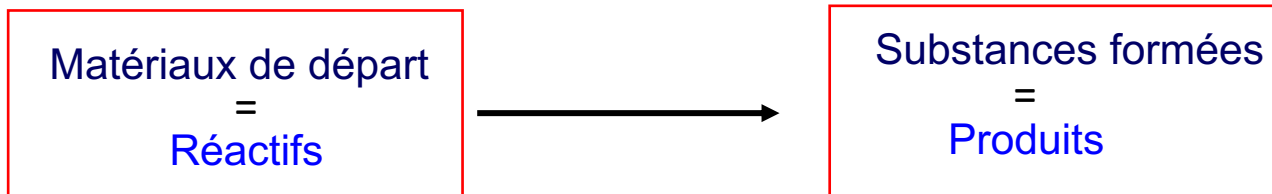
Rappel du cours 2: Formation de molécules

Principe des réactions chimiques: les éléments en présence se combinent pour en former d'autres plus stables énergétiquement, et la vitesse avec laquelle cette réaction se produit dépend aussi des conditions de pression et température.

Certains principes ont été observés:

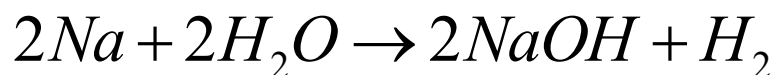
- Conservation de la masse (Lavoisier, rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme!)
- Proportions définies (Proust, constate pour l'eau, on a toujours 1 atome de O pour deux de H)
- Proportions multiples (Dalton, les atomes se recombinent lors d'une réaction chimique)

Equation chimique (cours 2)



- Formule des réactifs et des produits
- Nombre de molécules, atomes, ions impliqués
- Flèche vers la droite : la réaction inverse n'a pas lieu

Exemple

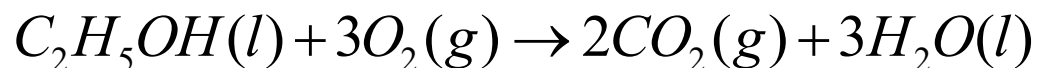


↑
Coefficient stoechiométrique

- Conservation du nombre de chacun des atomes
- Conservation de la charge électrique totale

Indications supplémentaires → à droite de la formule

(g)	phase gazeuse
(l)	phase liquide
(s)	phase solide
(aq)	solution aqueuse



Il y a le même nombre d'atomes de chaque élément des deux côtés de la flèche, la réaction est équilibrée.

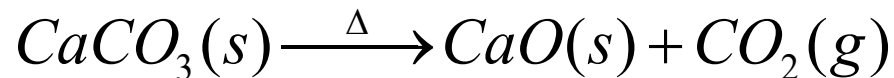
Classification des réactions (cours 2)

Par type de réaction:

(1) **Equilibre** (cas général, défini par **thermodynamique**)



(2) **Réaction complète** (équilibre déplacé)



Δ : chauffage **chaux** $\longrightarrow$ Industrie: aciérie, verrerie, cimenterie
L'oxyde de calcium, «chaux vive», est un produit obtenu par calcination du calcaire à 825 ° C.

Toutes ces réactions comportent une transformation d'énergie, dont une partie va vers la formation de nouvelles liaisons chimiques, et une autre peut être dissipée sous forme de chaleur, il peut se passer beaucoup de choses...

Liaisons chimiques (cours 3)

L'énergie de liaison c'est aussi la quantité d'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique. Pour une molécule simple, comme Cl-Cl gazeux, il y a une relation directe entre l'enthalpie (la chaleur) de réaction pour former ou briser la molécule, et son énergie de liaison: ce sont les mêmes.



On peut donc trouver, dans certains cas (gaz), l'énergie de liaison d'une molécule en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée lors d'une réaction chimique.

Liaisons chimiques (cours 3)

Exemple :



$\Delta H = -566 \text{ kJ}$ enthalpie de la réaction.

On a $\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta H_{\text{bris liaison}} + \Delta h_{\text{formation liaison}}$

$$\Delta H_{\text{reaction}} = -566 \text{ kJ} = 2E_{(\text{C}\equiv\text{O})} + E_{(\text{O}=\text{O})} - 2 \cdot 2E_{(\text{C}=\text{O})}$$

Et $\Delta H_{\text{réaction}} < 0$ veut dire que la réaction à bien lieu dans ce sens car on diminue l'énergie, donc les produits sont plus stables que les réactifs.

Mais que se passe-t-il si je change la pression? Si je chauffe? Si le récipient est ouvert? Ou fermé? Est ce que je peux me servir de cette réaction pour faire tourner un moteur?

Qu'est ce que la thermodynamique?

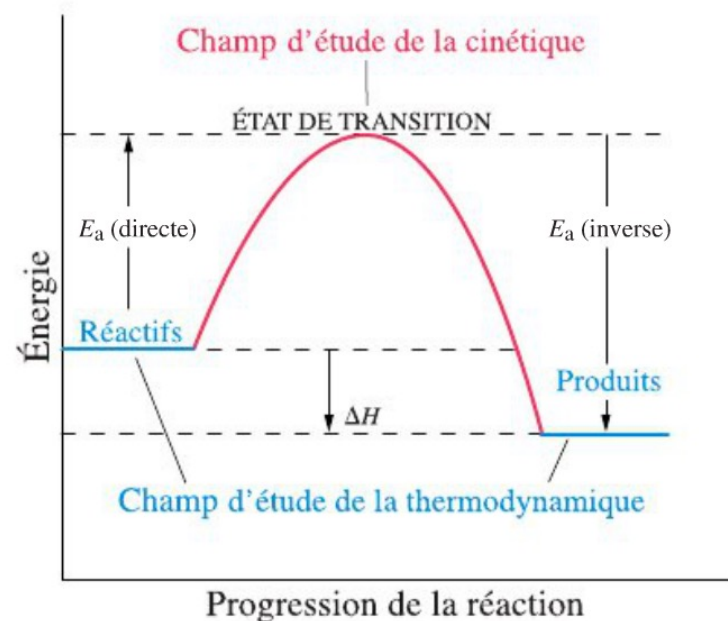
La thermodynamique est la **science de la transformation de l'énergie**, et traite donc de la relation entre **chaleur** et **travail**, qui sont toutes des manifestations de l'énergie (en Joules, qui sont des $\text{kg m}^2/\text{s}^2 = \text{N.m}$, soit le travail d'une force de 1N dont le point d'application se déplace d'un mètre dans la direction de la force).

C'est la science qui explique si une transformation sera spontanée ou pas, pourquoi l'eau s'évapore, pourquoi la rouille ou le sel de table sont stables dans les conditions habituelles (25° C , P atmosphérique), et quel est le rôle de l'ordre et du désordre...et pourquoi la vapeur peut faire avancer une locomotive!

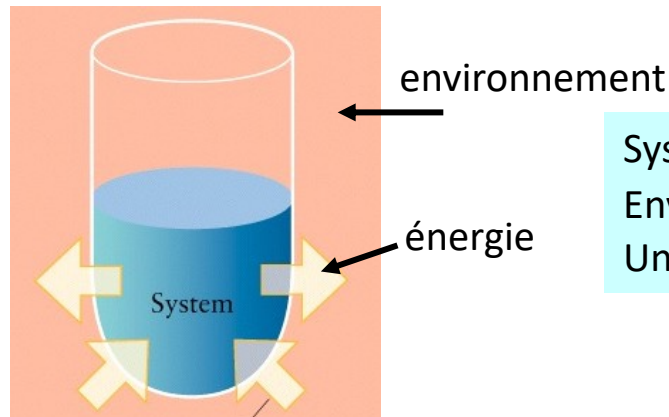
Thermodynamique et Cinétique

Thermodynamique: considère les potentiels chimiques relatifs des réactifs et des produits. Elle permet de prédire si une réaction est spontanée ou non, de calculer la quantité de travail que l'on peut attendre de cette réaction et de déterminer la composition de l'équilibre.

Cinétique: s'intéresse plutôt au potentiel chimique des états intermédiaires, et explique pourquoi une réaction est lente ou rapide.



Définitions: système, environnement, univers

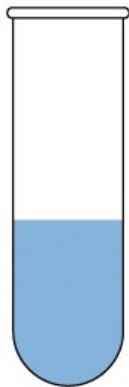


Système : milieu réactionnel (chimie)

Environnement : ce qui est à l'extérieur du système

Univers : ensemble du système et de son environnement

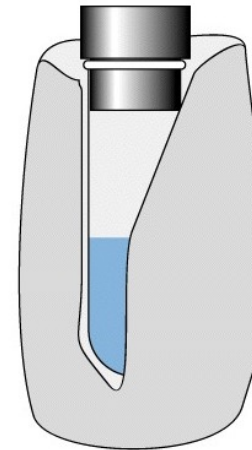
Types de Systèmes



Ouvert : peut échanger de l'énergie et de la matière



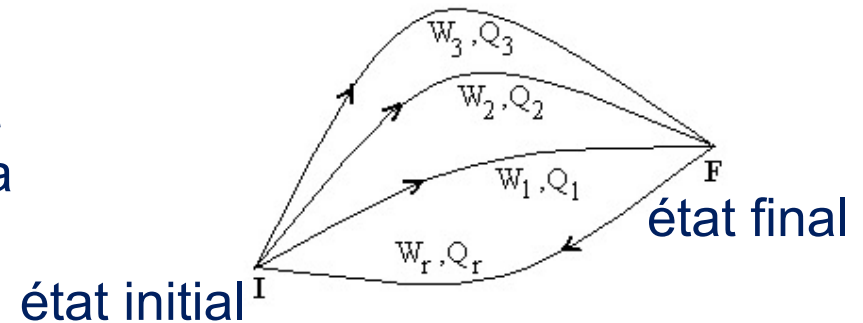
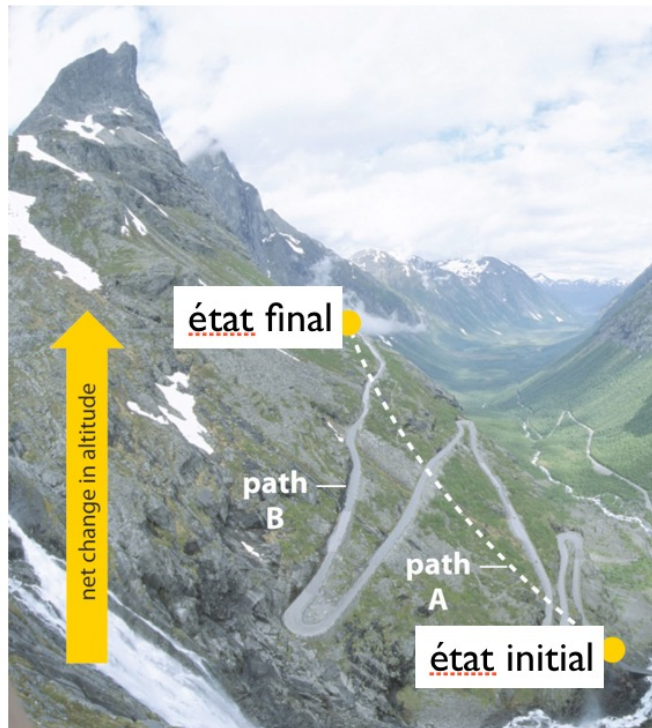
Fermé : peut échanger de l'énergie mais pas de la matière



Isolé : ne peut échanger ni énergie ni matière

Définitions: fonction d'état

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



Fonctions d'état:

Altitude

Énergie potentielle

Le travail fourni

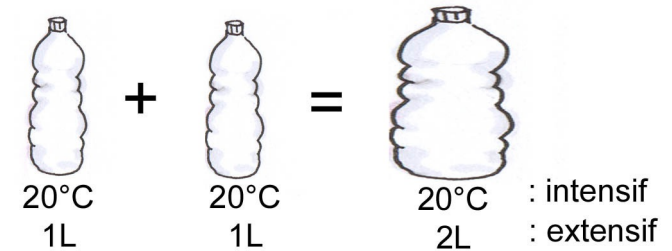
La chaleur dissipée

ne sont pas des fonctions d'état

Grandeurs extensives et intensives

Grandeurs

- **Extensives** : proportionnelles à la quantité de matière (masse, volume, chaleur, énergie)
- **Intensives** : indépendantes de la quantité de matière (température, pression, densité)



Équation d'état

Relation qui lie des variables d'état entre elles

Loi des gaz parfaits

$$pV = nRT$$

p : pression

V : volume

n : nombre de moles

T : température

R : constante des gaz parfaits

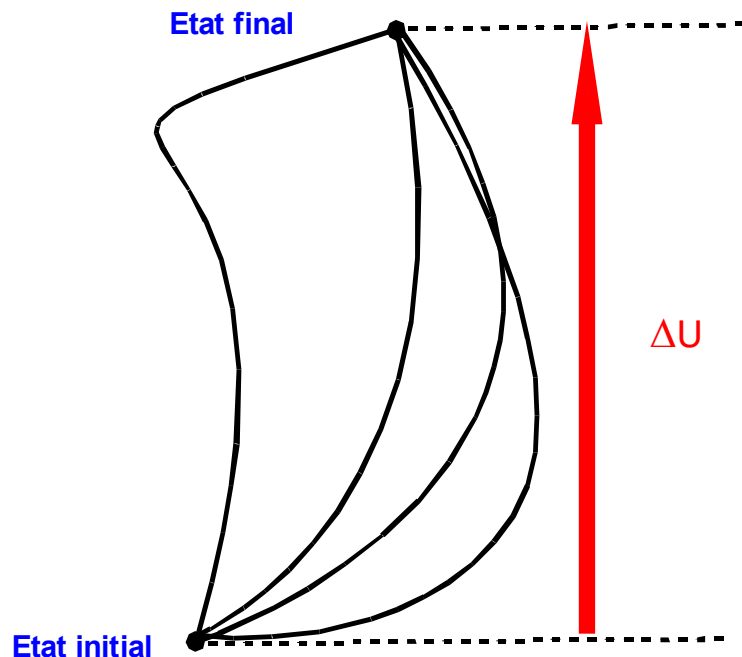
= 8.314 J/(mol K)

= 0.082 m.atm/(mol K)

= 0.083 m. bar K⁻¹ mol⁻¹

Energie Interne U

Tout système chimique contient une certaine **quantité d'énergie** qui dépend de son état physique, de la température et de la pression. Cette énergie interne **U** est la somme d'énergie cinétique provenant du mouvement (translation, mais aussi rotation et vibration) et d'énergie potentielle (l'énergie des électrons et de l'énergie des liaisons chimiques). Elle ne peut pas être mesurée mais peut apparaître sous forme de chaleur, d'électricité ou de rayonnement lumineux.



Energie interne U

Valeur absolue: pas mesurable
On mesure le changement ΔU .

La variation d'énergie interne ΔU est indépendante du chemin suivi pour passer d'un état initial à un état final. Elle est une fonction d'état du système.

Premier principe de la thermodynamique

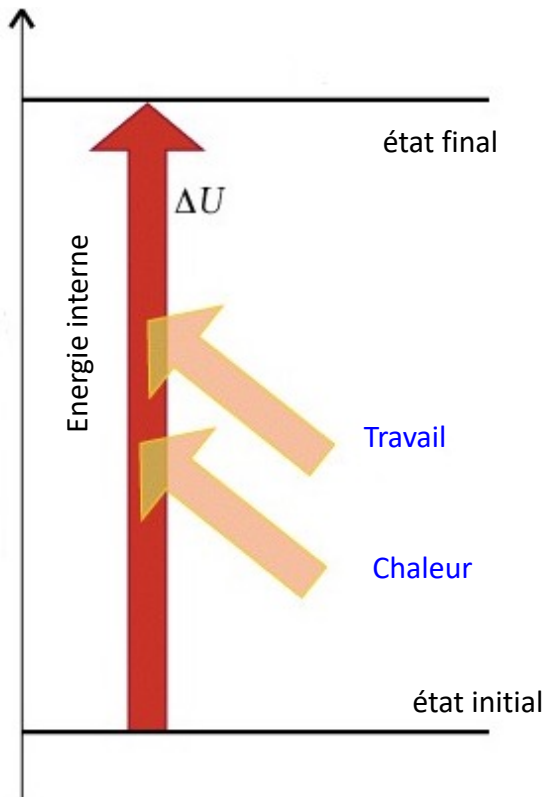
Durant une transformation (transformation physique ou réaction chimique), la **variation d'énergie interne** du système est égale à la somme de la **quantité de chaleur Q** échangée avec l'environnement et du **travail W** fourni (mécanique, électrique..).

$$\Delta U = W + Q$$

Variation d'énergie interne du système

énergie fournie **au système** sous forme de **chaleur** (transfert d'énergie sous forme d'agitation de molécules)

énergie fournie **au système** sous forme de **travail**



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

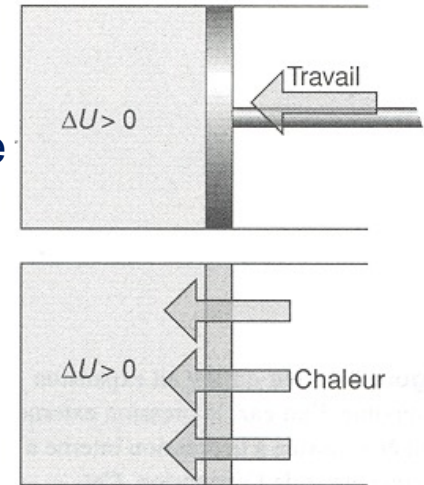
Convention (signes): L'énergie (sous forme de travail ou de chaleur) fournie au système est dénotée positivement

Conséquence pour un système fermé

L'énergie est toujours conservée. On ne crée pas l'énergie, on la transforme .

Variation de l'énergie interne du système = Energie échangée avec le milieu extérieur sous forme de travail + Energie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur

$$\Delta U = W + Q$$



Exemple

- | | |
|-----------------------|--|
| $W = + 10 \text{ kJ}$ | si 10 kJ d'énergie sont fournis au système sous forme de travail |
| $W = - 10 \text{ kJ}$ | si 10 kJ d'énergie sont perdus par le système sous forme de travail |
| $Q = + 10 \text{ kJ}$ | si 10 kJ d'énergie sont fournis au système sous forme de chaleur |
| $Q = - 10 \text{ kJ}$ | si 10 kJ d'énergie sont perdus par le système sous forme de chaleur |

Chaleur d'une transformation

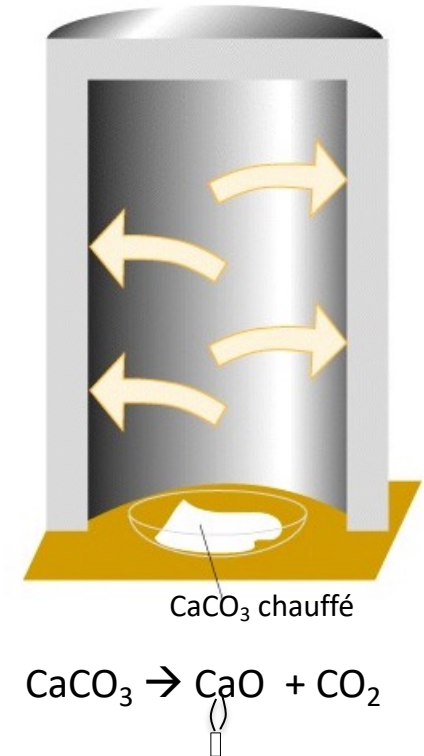
Réaction à volume constant = dans un récipient fermé

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

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

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

$$\Delta U = Q_v$$



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

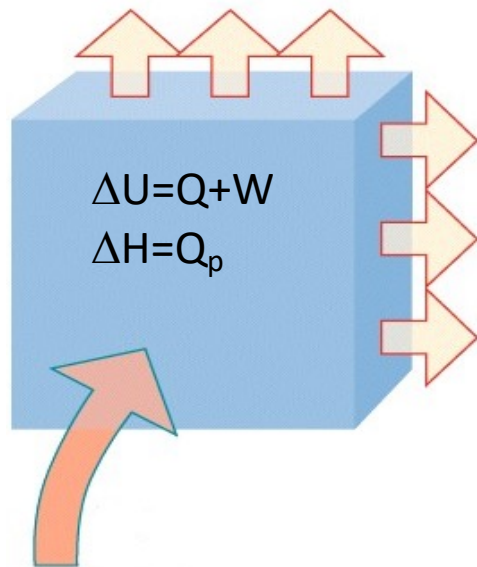
Dans la majorité des cas, les transformations (réaction chimique) se déroulent à **pression constante** dans des récipients ouverts (système ouvert). Dans ce cas le volume peut varier et un travail mécanique être échangé. La variation de l'énergie interne ΔU n'est plus égale à la seule chaleur.

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**.

Résumé

- La thermodynamique est la science de la transformation de l'énergie.
- Nous distinguons les systèmes isolés, fermés et ouverts.
- Les lois principales de la thermodynamique donnent les bases des considérations énergétiques des réactions chimiques.
- La première loi s'appelle le principe de la conservation d'énergie. Elle indique que si l'énergie peut être transformée d'une forme à une autre, elle ne peut être ni créée ni détruite.
- Ainsi, le concept de changement de l'enthalpie, qui est la somme du changement de l'énergie interne et du travail en volume, peut être dérivé. L'enthalpie de réaction indique si l'énergie est consommée (endothermique) ou fournie (exothermique) au cours d'une réaction chimique.

A retenir du cours d'aujourd'hui

- *Ecrire et utiliser une équation thermochimique*
- *Ecrire et utiliser le premier principe de la thermodynamique*
- *Les définitions principales d'énergie interne, enthalpie, endothermique, exothermique.*