

Partie III: Cours No 9.1
Thermodynamique (suite)

V.Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

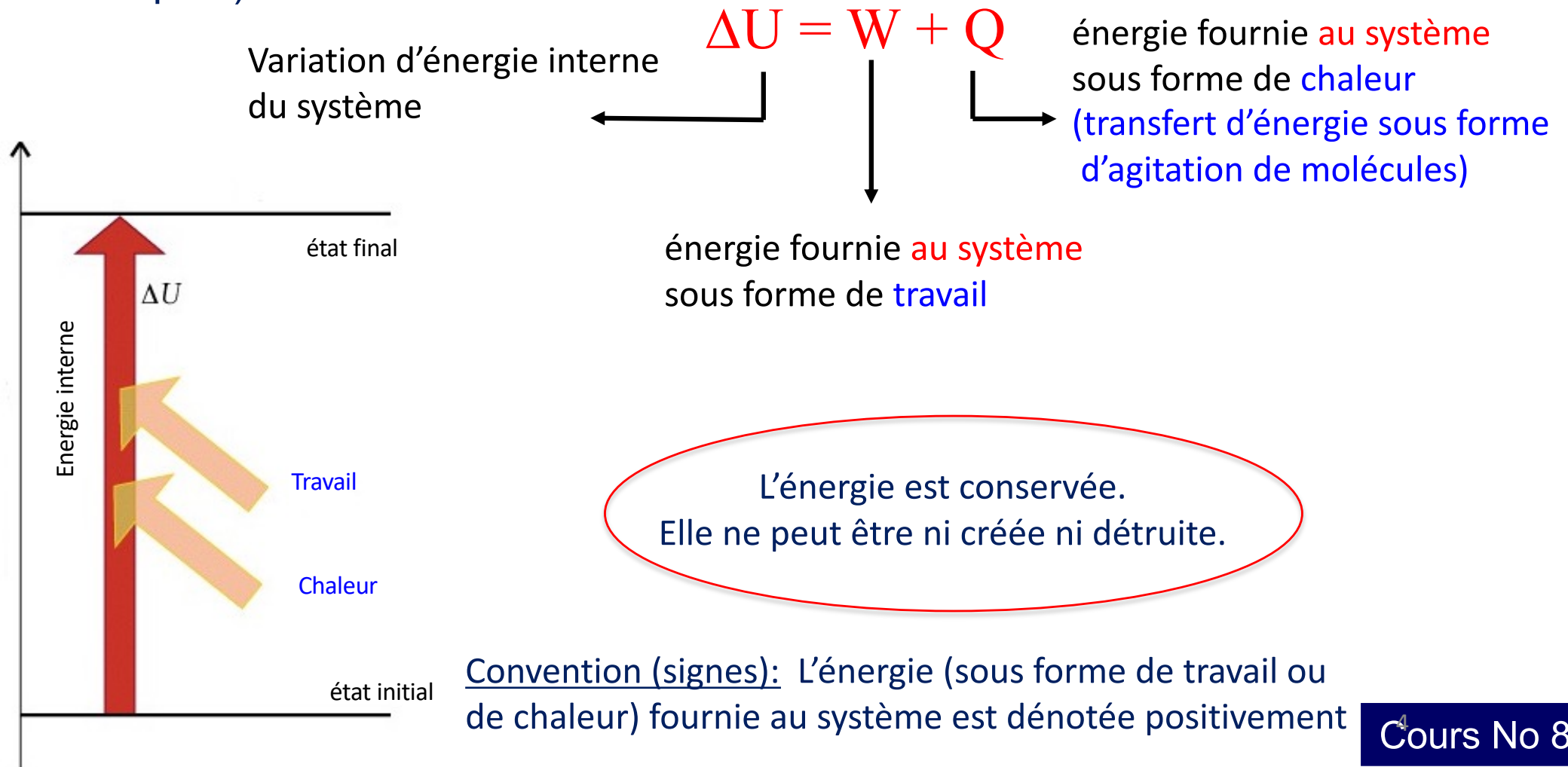
- Enthalpie
- Enthalpie standard d'une réaction, et de formation.
- Entropie
- Energie libre de Gibbs
- Deuxième et troisième principes de la thermodynamique
- Principes d'équilibre chimique ← 9.2

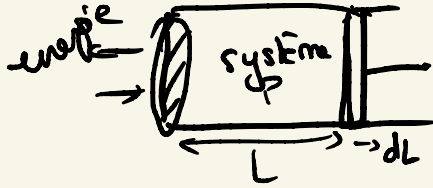
Objectifs du cours

- 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

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..).



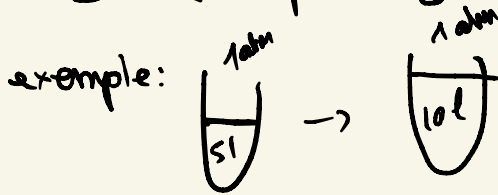


$$V_{\text{systeme}} = \text{Aire} \times L \\ = A \times L$$

Convention Européenne

$\Delta W > 0$ qd le système reçoit du W de l'extérieur

$\Delta W < 0$ qd le système fournit du travail à l'extérieur.



$$\Delta U = W + Q$$

si le système change de volume

Piston se déplace de dL

$$\Delta W = F \times dL \quad P = \frac{F}{A}$$

$$\Delta W = P \times A \times dL$$

$$\Delta W = P \, dV$$

$\Delta V = 5$ litres d'expansion

$$W = -P \Delta V = 101300 \times 5 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 = -5065 \text{ Joules}$$

Chaleur d'une transformation

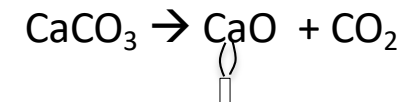
Réaction à volume constant = dans un récipient fermé

→ 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

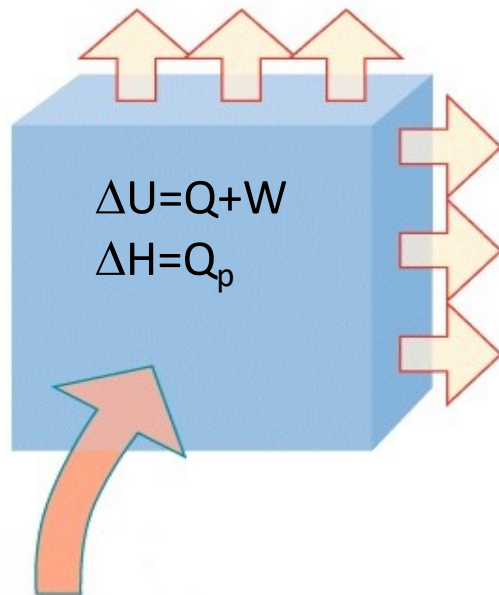
Dans la majorité des cas, les transformations (réaction chimique) se déroulent à **pression constante** dans des récipients ouverts (système ouvert). Dans ce cas le volume peut varier et un travail mécanique être échangé. La variation de l'énergie interne ΔU n'est plus égale à la seule chaleur.

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

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

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

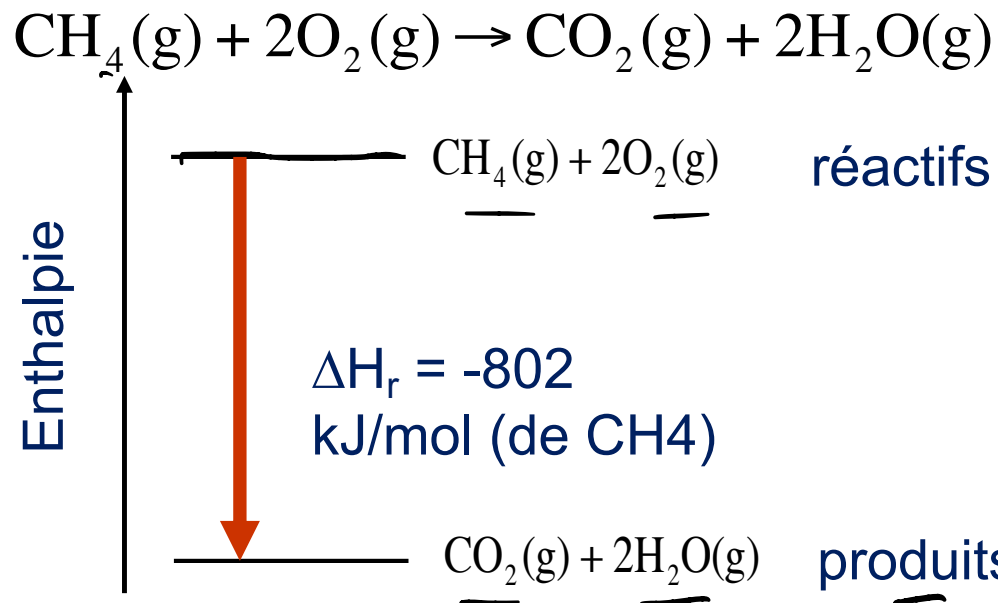
$$\Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = -\cancel{p\Delta V} + Q_p + \cancel{p\Delta V}$$

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=1bar)

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 $p = 1 \text{ bar}$.



$$\Delta_r H_r = -802 \text{ kJ/mol de CH}_4$$

Réaction exothermique qui produit 802 kJ/mol de chaleur à $p=\text{constant (1 bar)}$ à une température de 298 K. *de CH₄*

équation thermochimique

= équation chimique + enthalpie de réaction

réactifs / produits

ΔH

Exemple de combustion

Combustion d'un hydrocarbure à 5 atm, la réaction est exothermique et produit 125kJ/mol, et l'expansion volumique est de 14L pour une mole d'hydrocarbure.

Calculer la variation d'énergie totale:

Pour 1 mole d'hydrocarbure

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - P \Delta V \\ &= \underbrace{-125 \text{ kJ/mol}}_{\text{exothermique}} - 5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 14 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= -125 \text{ kJ/mol} - 7 \text{ kJ/mol} \\ \Delta U &= -132 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Enthalpie **standard** de réaction ΔH^0_r (état standard)

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

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

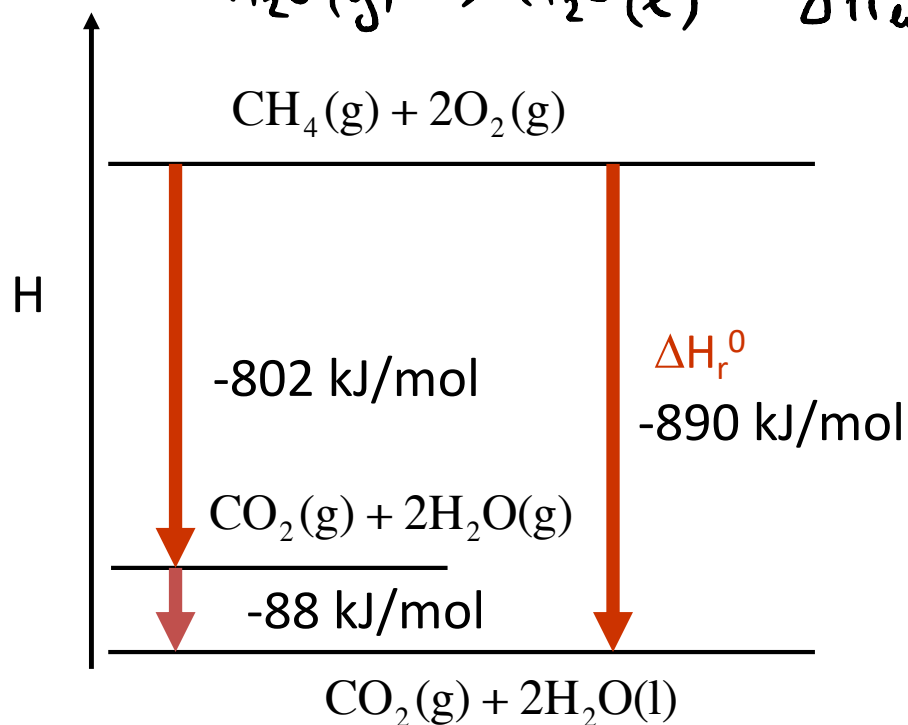
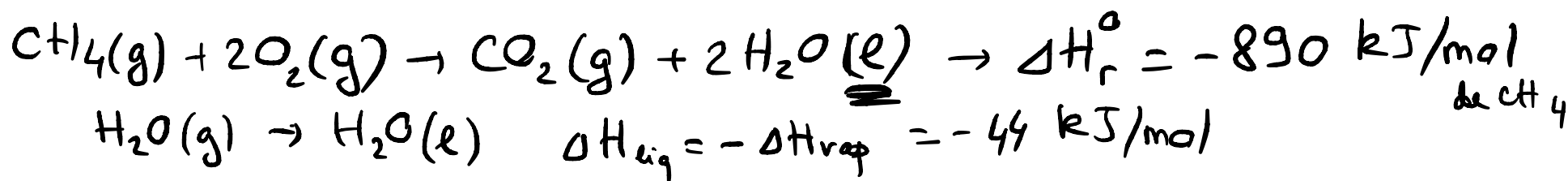
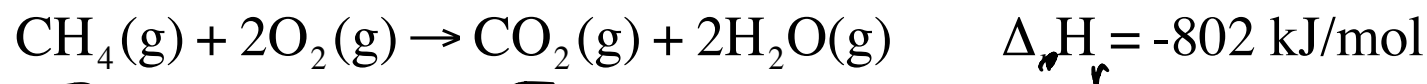
L'enthalpie pour réactifs et produits à l'état standard, c'est à dire pour 1 mol de substance pure à l'état le plus stable à 1 bar et 25°C (298 K)(température de référence)

- *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 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

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

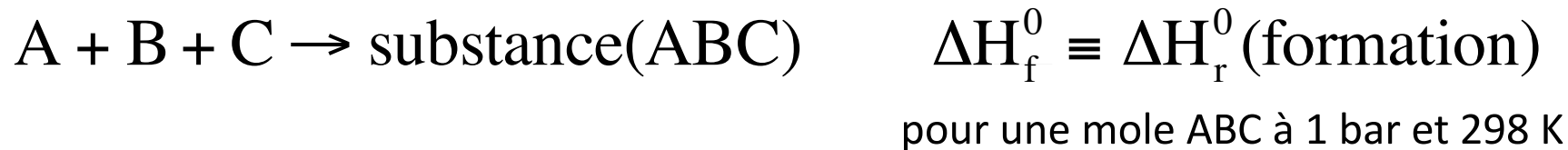


L'enthalpie pour réactifs et produits à l'état standard, c'est à dire pour 1 mol de substance pure à l'état le plus stable à 1 bar et 25°C (298 K)(température de référence)

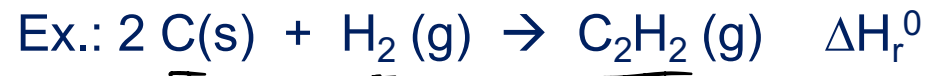
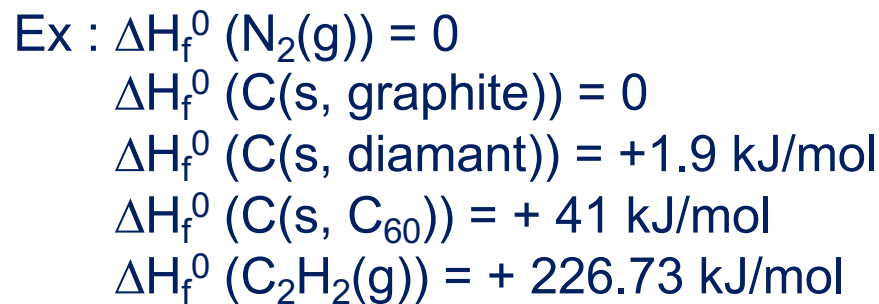
Pour un gaz: l'état standard est le gaz à une pression 1 bar
Pour un liquide ou un solide: l'état standard est la substance pure dans sa forme la plus stable à 1 bar et à la température d'intérêt (souvent 25°C)
Pour une substance en solution: l'état standard est une concentration 1 mol/L.

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)).



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



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

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_2) - 2 \cancel{\Delta H_f^0(\text{C}(\text{s}))} + \cancel{\Delta H_f^0(\text{H}_2)}$$
$$= \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_2)$$

Enthalpie molaire **standard** de formation ΔH_f^0

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

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:

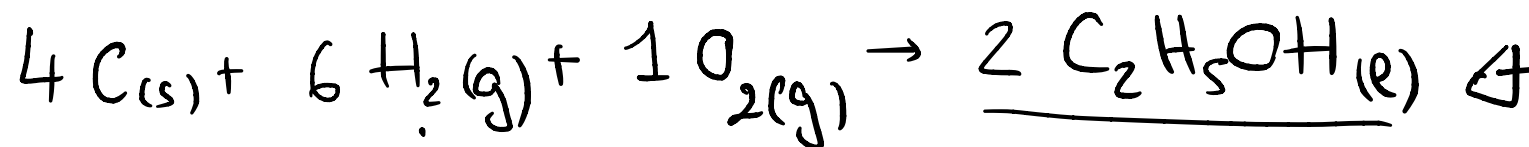
$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p v_i \Delta_f H_i^0 (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r v_j \Delta_f H_j^0 (\text{réactifs})$$

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.

Exemple de l'alcool

ΔH_f° (ethanol) $C_2H_5OH_{(l)}$ à partir de $C_{(s)}$ $H_2(g)$ $O_2(g)$



$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_i \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) \\ &= 2 \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH) - 0 - 0 - 0 \end{aligned}$$

Si je mesure le ΔH_r° de la réaction $\rightarrow \Delta H_r = -555.38 \text{ kJ}$
pour la réaction

$$\text{donc } \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH) = -277.6 \text{ kJ/mol d'alcool}$$

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).

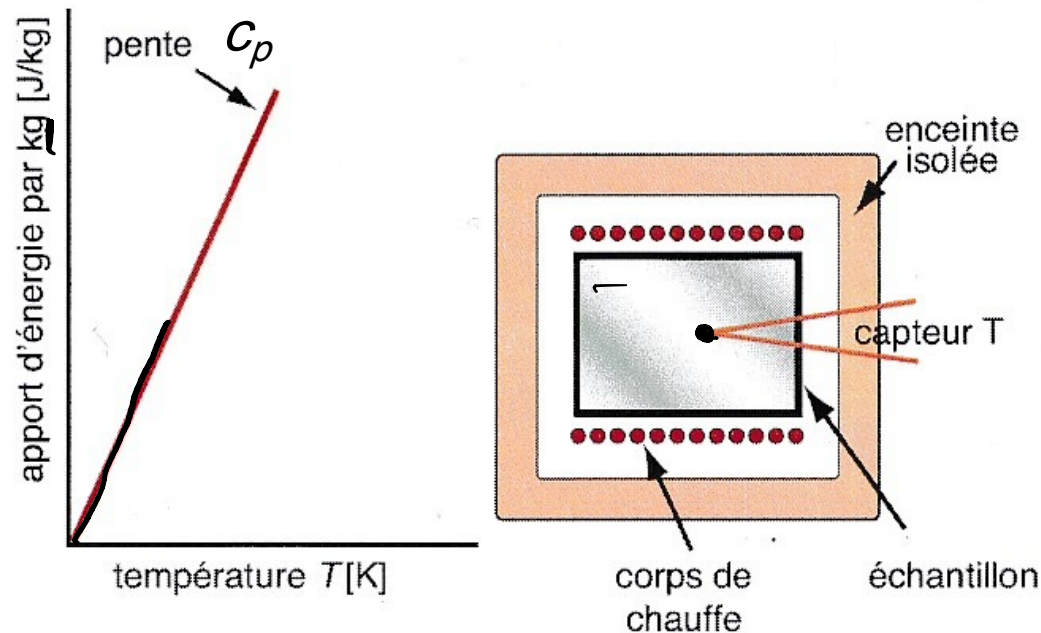


Glace carbonique, se transforme de solide à vapeur par sublimation lorsqu'on la met à température ambiante

Chaleur spécifique

La chaleur spécifique (ou la capacité calorifique spécifique) c 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.

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



$$dH = \underbrace{m c_p}_{C_p} dT$$

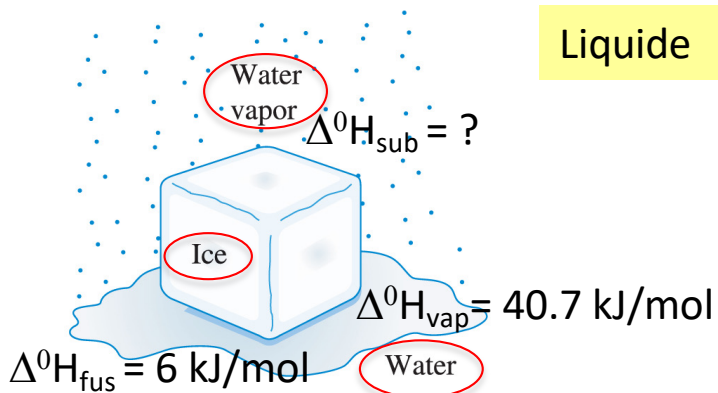
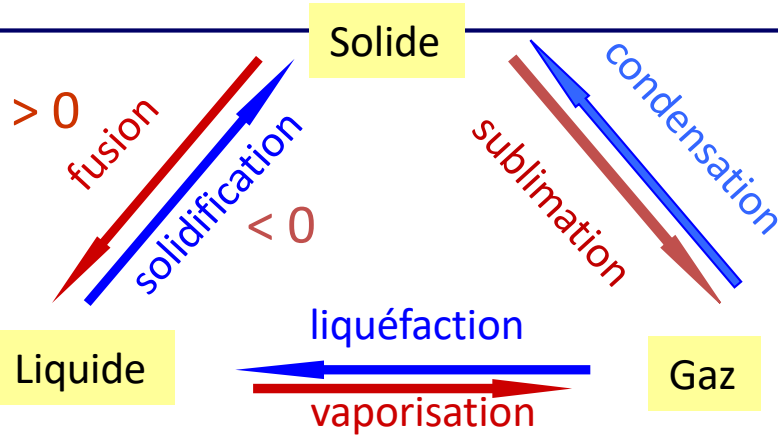
C_p en J/K extensive

c_p en J/kg/K intensive

Enthalpie de changement d'état

$$\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{liq}} - H_{\text{sol}}$$

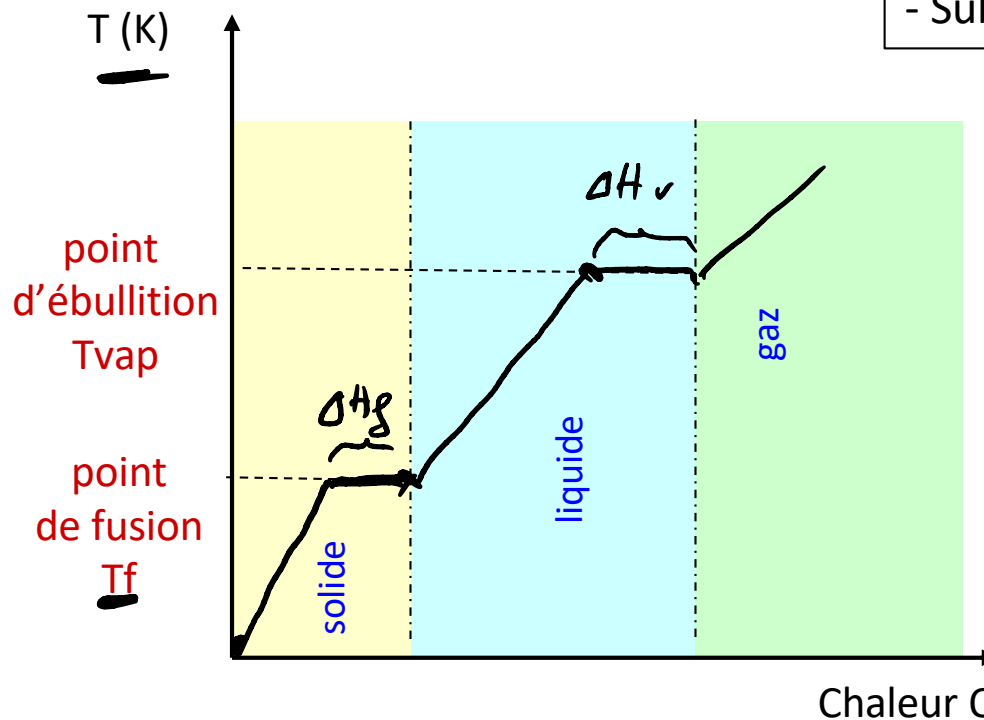
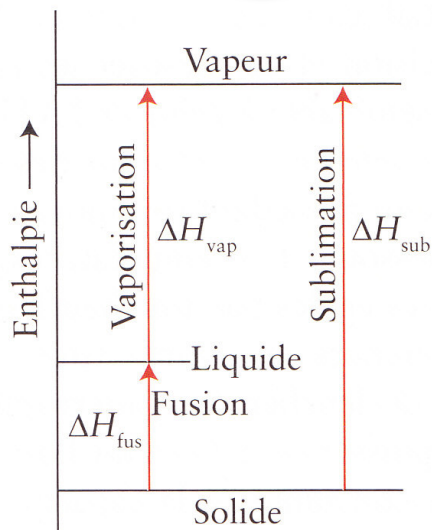
$$\Delta H_{\text{sub}} = H_{\text{gaz}} - H_{\text{sol}}$$



$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{gaz}} - H_{\text{liq}}$$

Etat standard

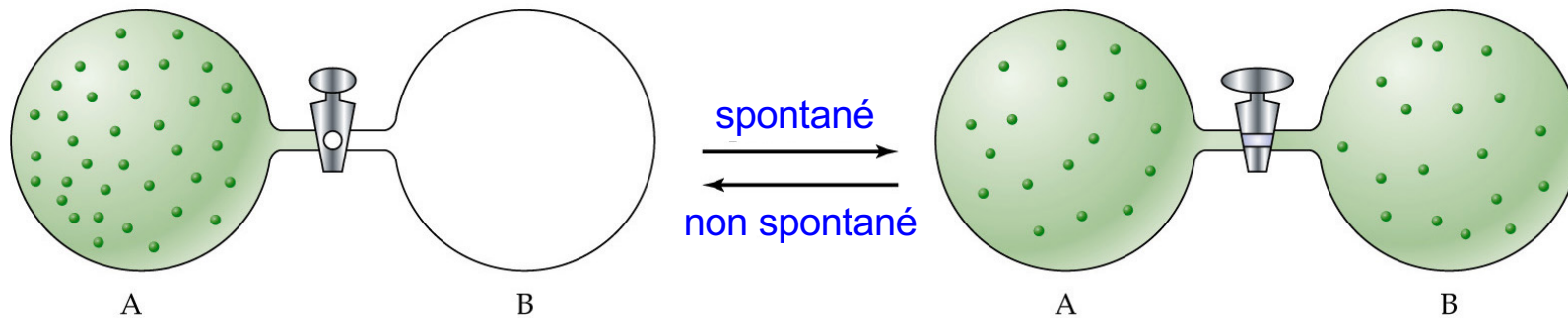
- $T_{\text{transformation}}$
- 1 bar
- Substance pure



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

Entropie

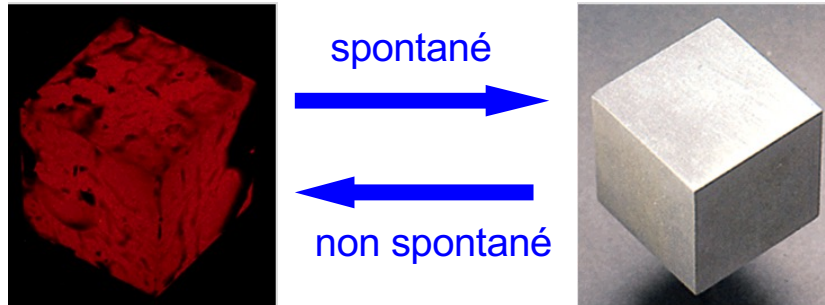
entropia → retour en arrière (en grec)

$$\Delta W = P \Delta V \quad \text{travail}$$

$$\begin{array}{ccc} \Delta Q_{\text{rev}} & \rightarrow & \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \text{reversible} & & \text{entropie.} \end{array}$$

L'entropie

processus spontané = processus irréversible



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

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

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

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

- Mesure le désordre du système
- critère pour la spontanéité des processus

spontané si ΔS augmente
↳ système

Deuxième principe de la thermodynamique

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

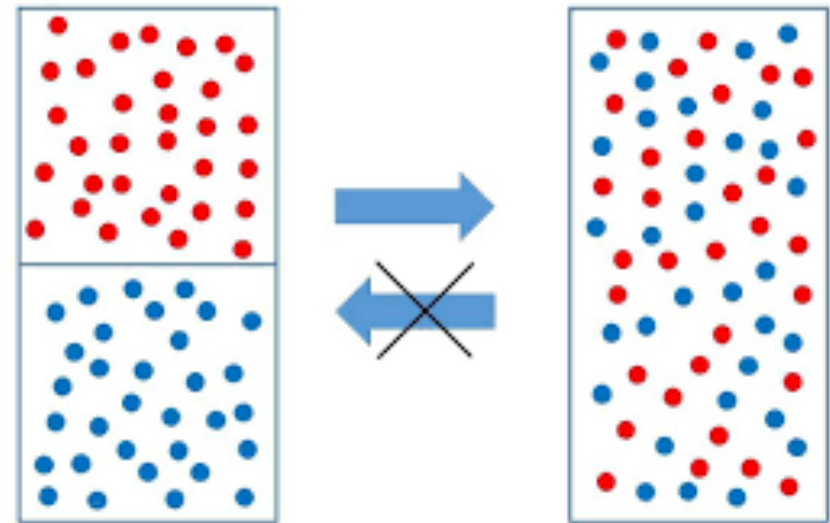
$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{env}} \quad \Delta S_{\text{uni}} > 0$$

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

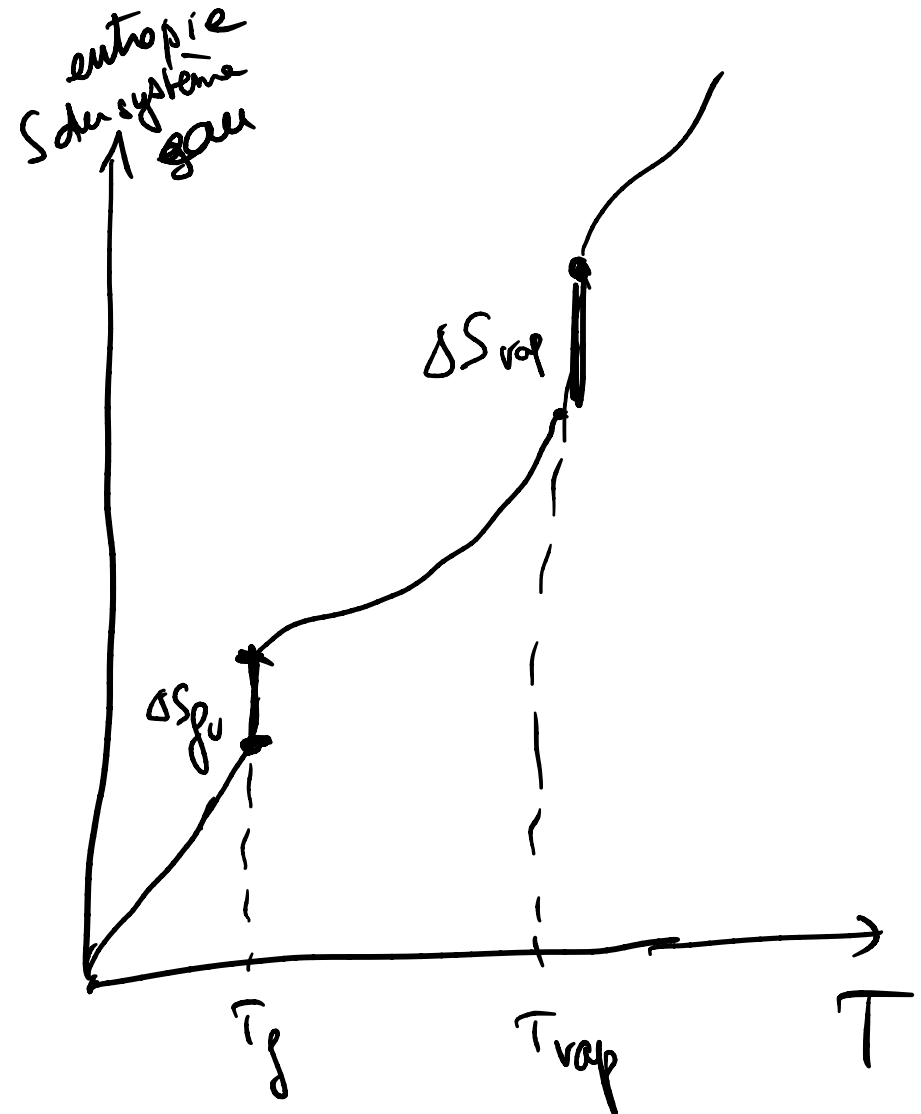
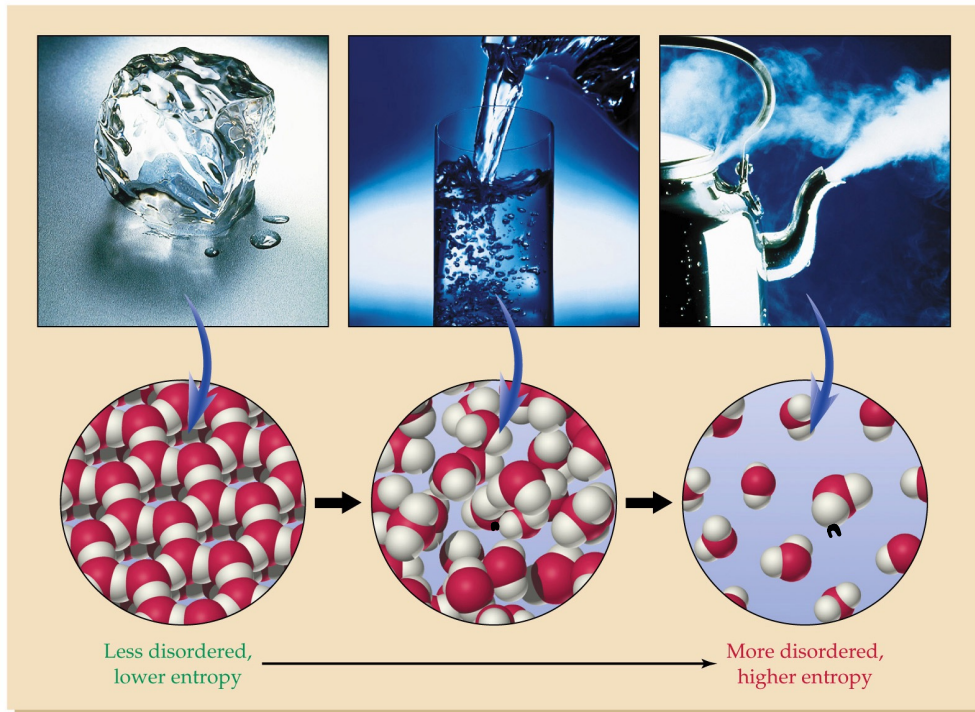
L'entropie

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



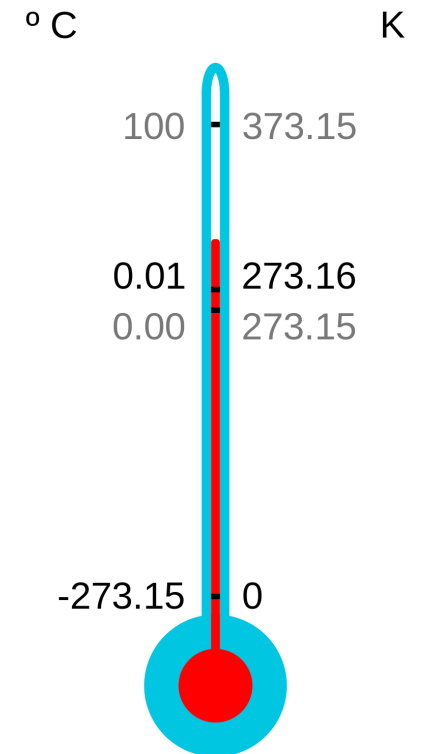
$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$

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

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

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) → 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	<u>130.7</u> ←
nitrogen, N ₂	191.6
oxygen, O ₂	<u>205.1</u> ←
LIQUIDS	
benzene, C ₆ H ₆	173.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	160.7
water, H ₂ O	<u>69.9</u> ←
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?

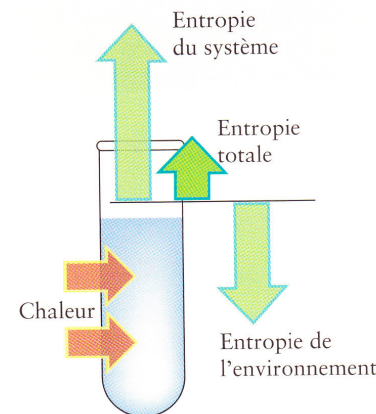
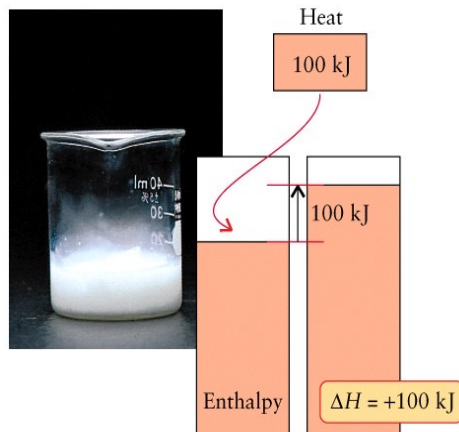
Processus endothermique = Processus qui absorbe de la chaleur à pression constante



$$\Delta_r H > 0$$

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

$$\Delta_r S > 0$$



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

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

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

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

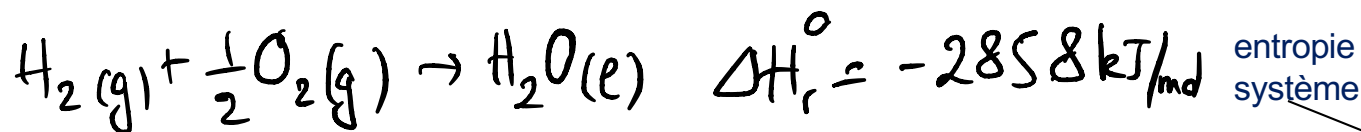
Prédiction de la spontanéité d'une réaction

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.

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \underbrace{\Delta S_{\text{environnement}}}_{\text{entropie environnement}} = \Delta S_r^\circ + \frac{Q}{T}$$

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 $Q_{\text{env}} = -\Delta H$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_r^\circ + \frac{-\Delta H}{T}$$

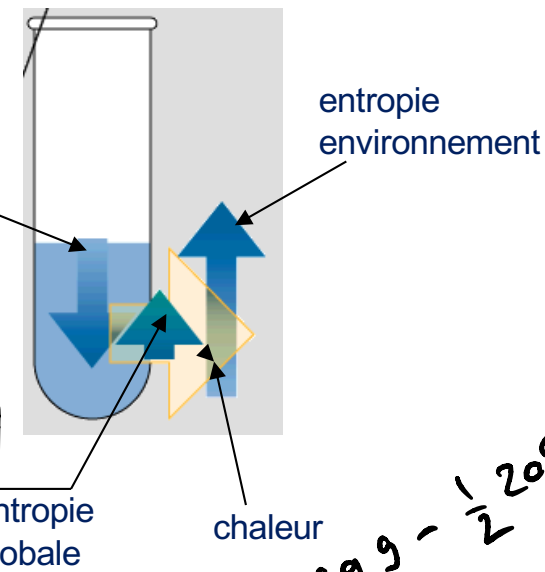


$$\Delta S_r^\circ = -164 \text{ J/kmol}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = -164 \text{ J/kmol} + \frac{285.8 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} = 79.9 \text{ J/mol}$$

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

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{H}_2\text{O}_\text{l}) - S^\circ_{\text{H}_2\text{g}} - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2\text{g}) = 69.9 - 130.7 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -164$$



Enthalpie libre (énergie de Gibbs) ΔG

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

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

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.

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

on définit G , tel que
 $\Delta G = -T\Delta S_{\text{univers}}$

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

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

$$\Delta G_r^0 < 0$$

Processus spontané

$$\Delta G_r^0 > 0$$

Processus non spontané

Le processus inverse est spontané

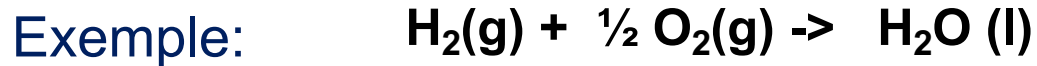
On peut prévoir la spontanéité d'une réaction en étudiant la **variation d'enthalpie libre ΔG (J/mol)** du système

Enthalpie libre (énergie de Gibbs) ΔG

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

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

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



$$\Delta_r G^\circ = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = -163.4 \text{ J/K mol}$$

Conditions standard : 1 bar, 298 K

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \\ &= -285.83 - 298 \times -163.4 \text{ J/kmol} \\ \Delta G_r^\circ &= -237.13 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

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.

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

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

$\Delta G_f^0 > 0$ \rightarrow 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 $\rightarrow 1 \text{ atm P}$
 $\sim 25^\circ\text{C}$ pur
 ΔU ΔH
 $\Delta H > 0$ $\Delta H < 0$
- Ecrire et utiliser une équation thermochimique
- Ecrire et utiliser le premier principe de la thermodynamique
 $\Delta U = W + Q$
- Utiliser les enthalpies standard de formation pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction. ΔH_f°
- Evaluer la variation d'entropie $\rightarrow \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ $P_{\text{cours}} \Delta S = \frac{-\Delta H}{T}$
- Utiliser la variation d'enthalpie libre pour déterminer la spontanéité d'un processus à une température donnée

si $\Delta G < 0$ spontané
si $\Delta G > 0$ pas spontané