

## Thermodynamique

Arianna Marchioro

# Qu'est-ce que la thermodynamique?

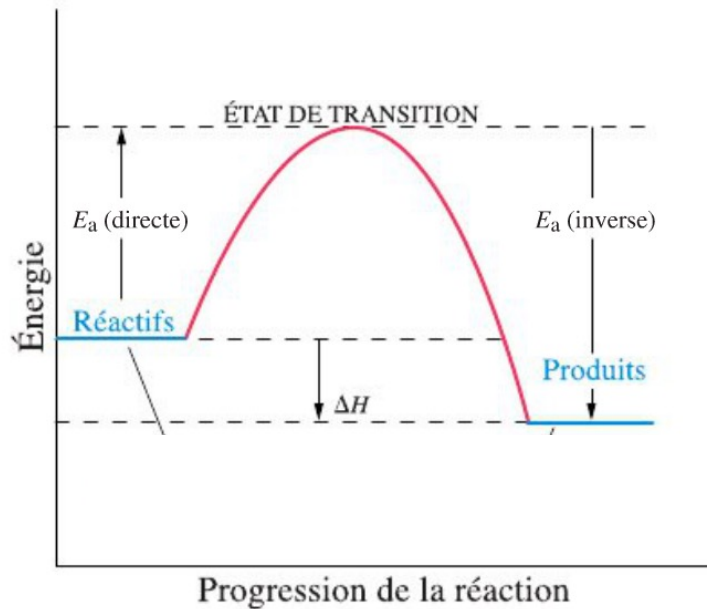
---

## La science de la transformation de l'énergie

- **L'énergie** est au cœur de la chimie
- Aucune réaction ne se produit sans que l'énergie n'y soit impliquée sous une forme ou sous une autre
- Presque toutes les propriétés de la matière peuvent être rapportées à l'énergie d'interaction entre des atomes et des molécules
- **La chaleur et le travail** sont des manifestations de l'énergie

*Référence: Hill1: chap. 6.5; Hill2: chap. 6.1. – 6.5.*

# Thermodynamique ↔ Cinétique

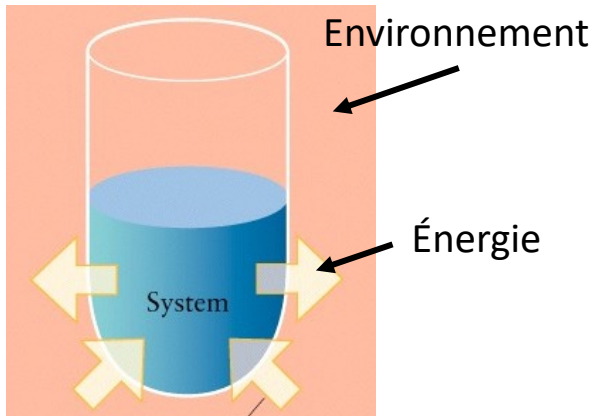


**Thermodynamique:** considère l'énergie des réactifs et des produits et prédit:

- Si une réaction est **spontanée** ou non
- De calculer la quantité de travail que l'on peut attendre de cette réaction
- De déterminer la composition de l'équilibre

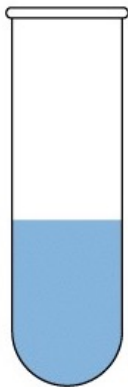
**Cinétique:** s'intéresse plutôt à l'énergie des états intermédiaires, et explique pourquoi une réaction est **lente** ou **rapide**

# Définitions: Système, Environnement et Univers



**Système** : milieu réactionnel (chimie ou autre)  
**Environnement** : ce qui est à l'extérieur du système  
**Univers** : système + environnement

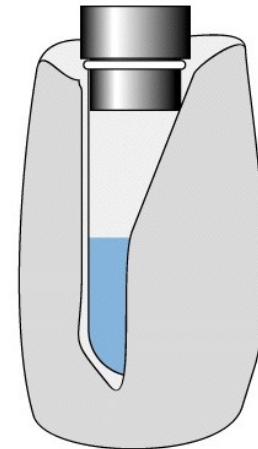
## Types de systèmes



**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

# Définition: Fonction d'état

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

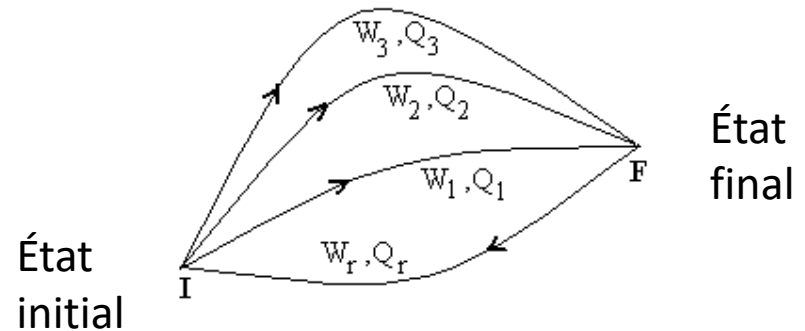
Exemple:



**Fonctions d'état:**

- Énergie potentielle

Les différents «chemins»



**Ne sont pas des fonctions d'état:**

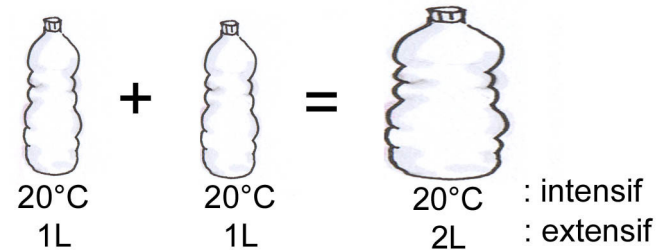
- Le travail fourni
- La chaleur dissipée

# Définition: variables d'état extensives/intensives

## Grandeurs qui caractérisent l'état d'un système à l'équilibre

**Extensives** : proportionnelles à la quantité de matière  
(masse, volume, nombre de moles)

**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

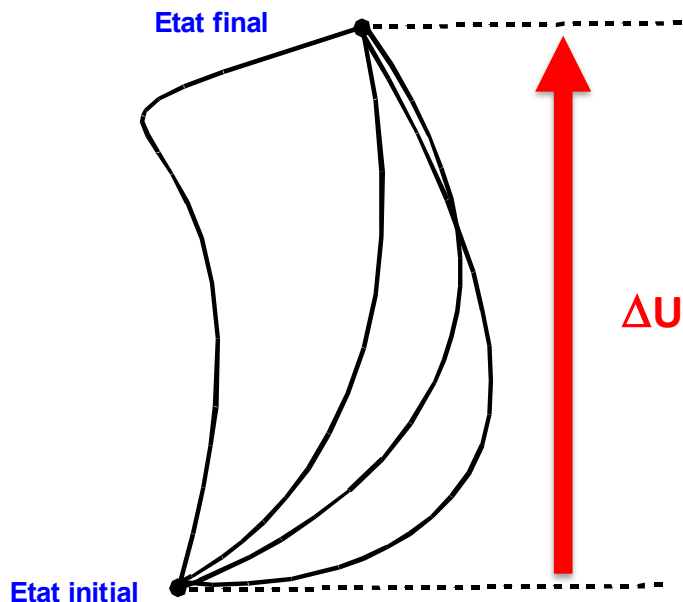
= 8.314 J/(mol K)

= 0.082 L atm/(mol K)

= 0.083 L bar K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

# Énergie interne U

- Tout système chimique contient une certaine quantité d'énergie qui dépend de son état physique, de la température et 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/s'échanger sous forme de chaleur, d'électricité ou de rayonnement lumineux

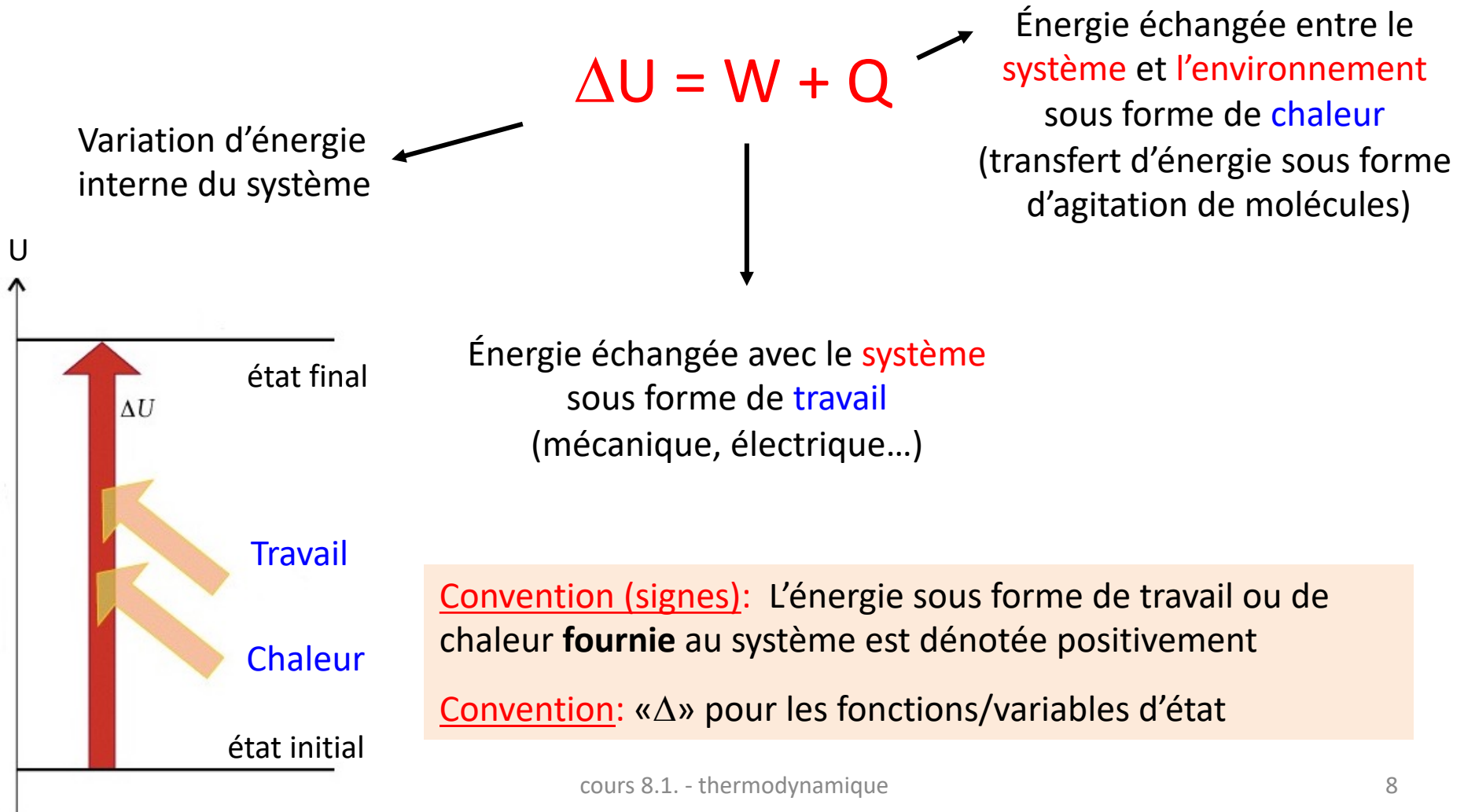


Valeur absolue **U**: pas mesurable  
On mesure le changement  **$\Delta U$**

La variation d'énergie interne  **$\Delta U$**  est indépendante du chemin suivi pour passer d'un état initial à un état final  
→ fonction d'état du système

# Le premier principe de la thermodynamique

Durant une transformation (transformation physique ou réaction chimique):  
**l'énergie est conservée, elle ne peut être ni créée ni détruite!**



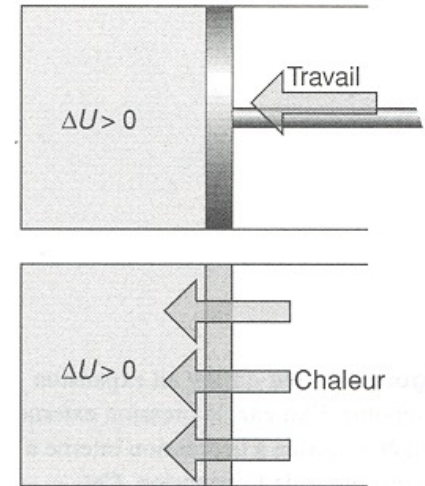


# Exemple d'un gaz dans un cylindre à piston

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

$$\Delta U = W + Q$$
$$-P \Delta V + Q$$



Convention (signes): L'énergie **fournie** au système est dénotée positivement

$W = + 10 \text{ kJ}$  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

# La chaleur de la transformation

Réaction à **volume constant** = dans un récipient **fermé**  
Peut arriver dans le cas des réactions chimiques

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

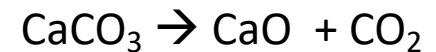
$$\Delta V = 0 \rightarrow W = -p\Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

Réaction isochore ( $V = \text{constant}$ )



$\text{CaCO}_3$  chauffé



On détermine la variation d'énergie interne  $\Delta U$ , par simple **mesure de la chaleur** fournie ou absorbée par le système  $Q_v$  à **volume constant**

# Transferts de chaleur à pression constante: l'enthalpie H

Dans la majorité des cas toutefois, les transformations (réactions chimiques) se déroulent à pression constante dans des récipients ouverts (systèmes ouverts)

- Dans ce cas le **volume peut varier** et un travail mécanique ( $-P\Delta V$ ) être échangé
- La variation de l'énergie interne  $\Delta U$  **n'est plus égale** à la seule chaleur

Pour traiter les réactions à  $P = \text{cte}$ :

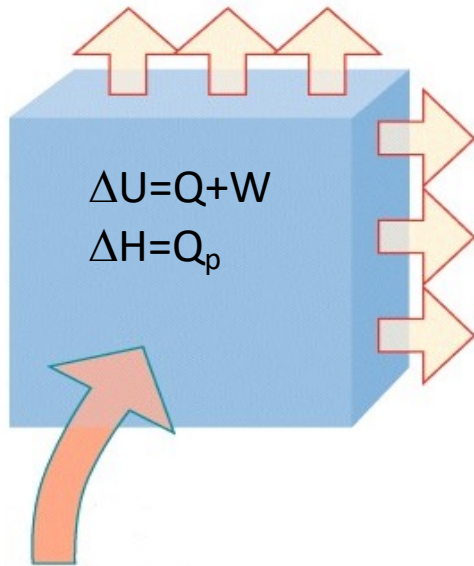
Définition d'une nouvelle fonction d'état du système appelée **enthalpie H**

$$H = U + PV$$

P: pression **externe**, V: volume du système

# Transferts de chaleur à pression constante: l'enthalpie H

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



$Q$  = énergie fournie au système sous forme de chaleur

$$\Delta H = Q_p$$

La **variation d'enthalpie  $\Delta H$**  du système est égale à la chaleur  $Q_p$  fournie au système, si la transformation a lieu à pression constante

# Processus exothermique et endothermique

## Exothermique

$p = \text{const}$

## Endothermique

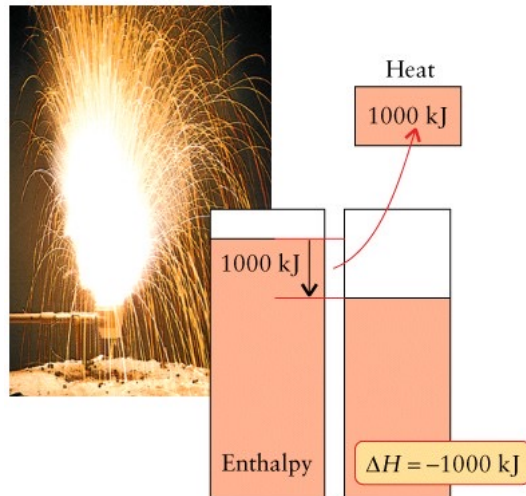
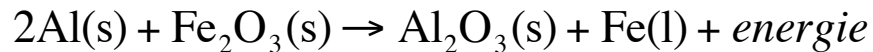
= Processus qui libère de la chaleur

= Processus qui absorbe de la chaleur

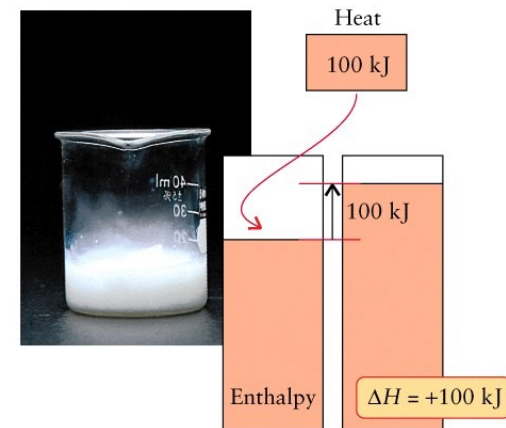
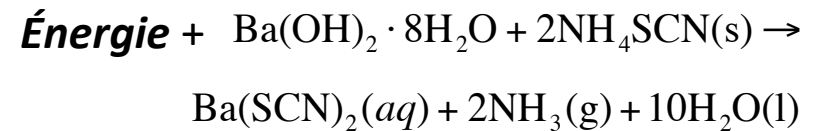
$$\Delta H < 0$$

$$\Delta H > 0$$

Réaction de la thermité:



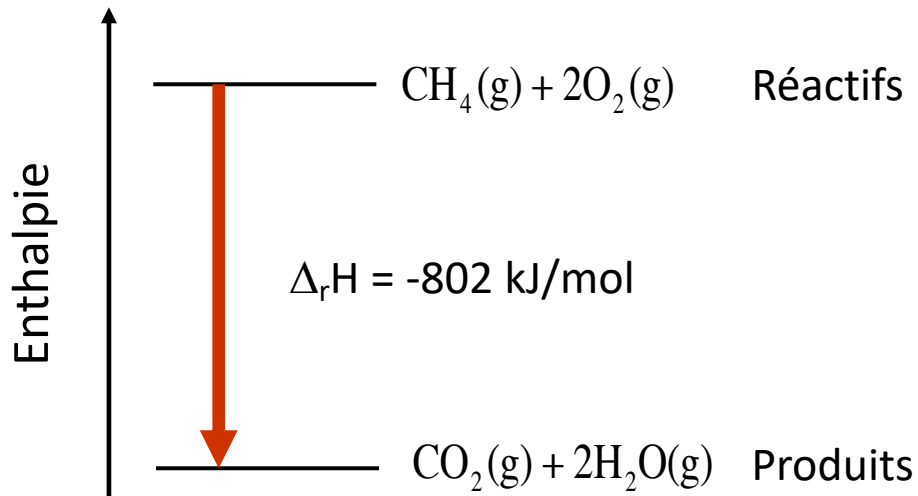
Le dégagement de chaleur fait fondre le métal qui est produit dans la réaction



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

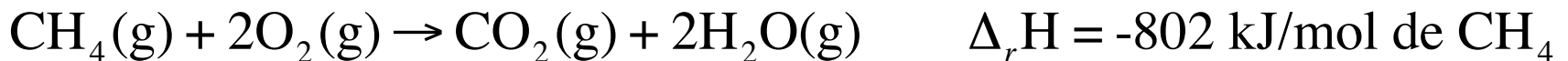
# Enthalpie de réaction $\Delta H_r$

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



Réaction exothermique qui **produit**  $\Delta H_r = 802 \text{ kJ/mol}$  de chaleur à  $P = \text{cte}$  (1 bar) à une température de 298 K

Équation thermochimique:



# Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$

---

Enthalpie de la réaction lorsque les réactifs dans leur état standard sont transformés en produits dans leur état standard:  $\Delta_r H^0 = H^0 (\text{produits}) - H^0 (\text{réactifs})$



**Etat standard** = substance pure à l'état le plus stable à 1 bar et 25°C (298K)

## Pour un gaz:

Gaz à une pression 1 bar

## Pour un liquide ou un solide:

Substance pure dans sa forme la plus stable à 1 bar et à la température d'intérêt (souvent 25°C)

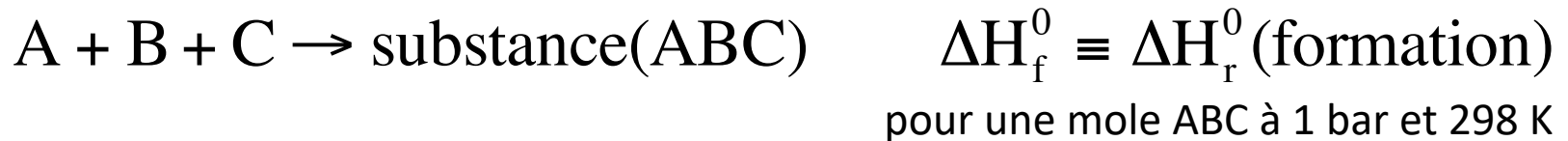
## Pour une substance en solution:

Concentration de 1 mol/L

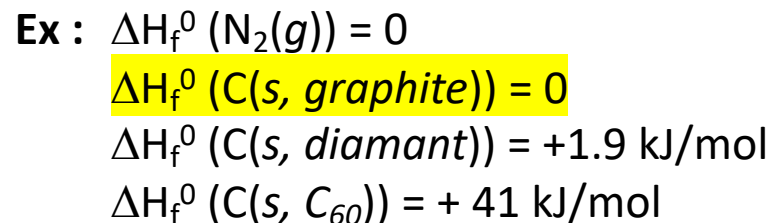
# Enthalpie standard de formation $\Delta H_f^0$

Variation d'enthalpie de la **réaction de formation** d'une mole de composé dans son état standard à partir des **éléments constitutifs** dans leur état de référence

**État de référence:** forme simple **la plus stable** à une pression de 1 bar et à une température T, généralement prise à 298 K



**$\Delta H_f^0$  est nulle pour la formation  
de tous les éléments dans leur  
état de référence!**





# Enthalpie molaires standard de formation $\Delta H_f$

---

Valeurs tabulées à P et T données

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

p = 1 bar  
T = 298 K

# Détermination de l'enthalpie standard de réaction $\Delta H_r^0$

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:

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

$v_i$  = coefficient stœchiométrique du produit  $i$

$v_j$  = coefficient stœchiométrique du réactif  $j$

Différence d'enthalpie entre les produits et des réactifs purs dans leur état standard (de référence pour les éléments) à la même pression et à la même température

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

# Exemple de l'éthanol

---

# Chauffage d'un corps pur

---

Lorsque l'on chauffe un corps pur, on lui fournit de l'énergie sous forme de chaleur

Deux conséquences possibles:

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

## **Glace carbonique:**

Se transforme de solide à vapeur à  $T$  ambiante



# Chaleur spécifique

La **chaleur spécifique**  $c_p$  (ou la *capacité calorifique*) d'une substance

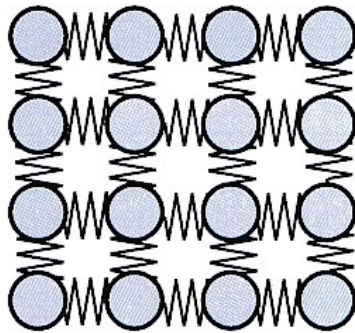
= constante de proportionnalité entre la chaleur  $Q$  fournie à la substance et l'élévation de température qui en résulte

= énergie qu'il faut apporter à un kg de corps pour augmenter sa température de 1 Kelvin

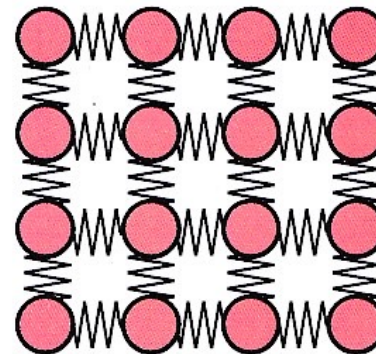
$$Q = c_p \Delta T$$

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad [J K^{-1} Kg^{-1}]$$

Grandeur extensive

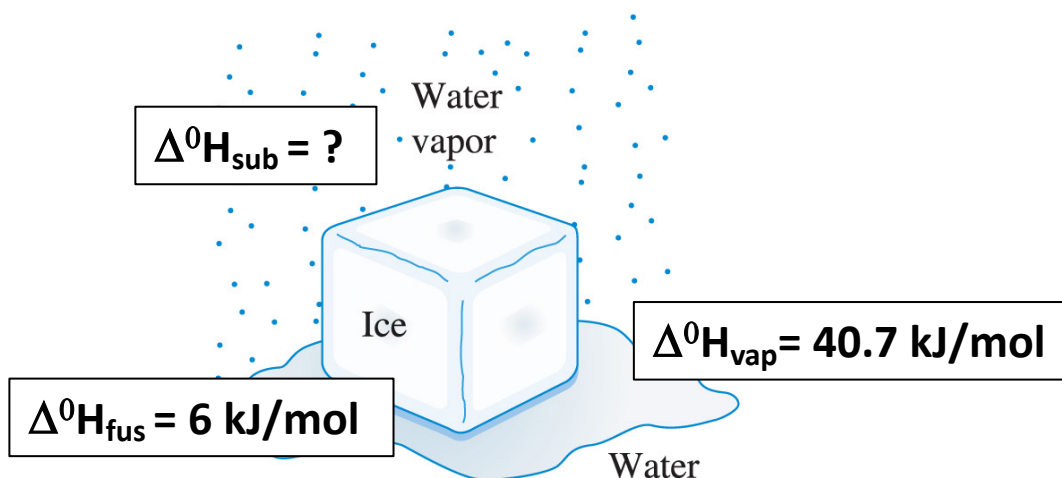
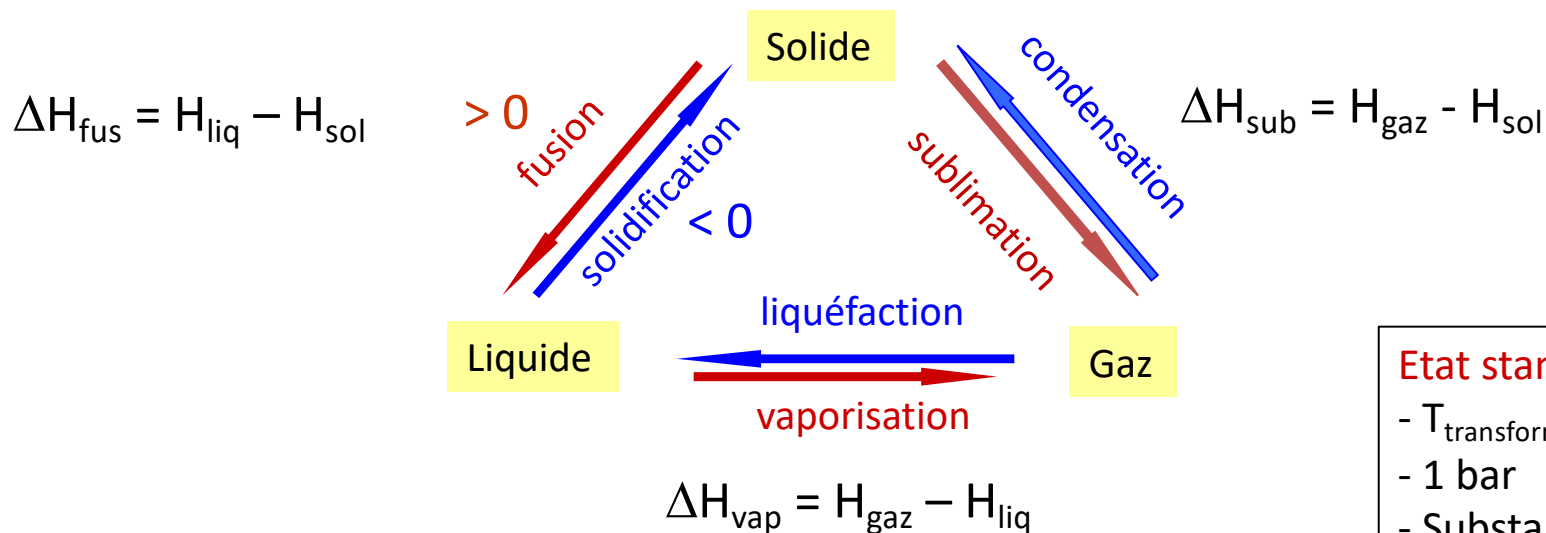


A la température du zéro absolu (0 K ou -273.16°C), les atomes ne vibrent pas



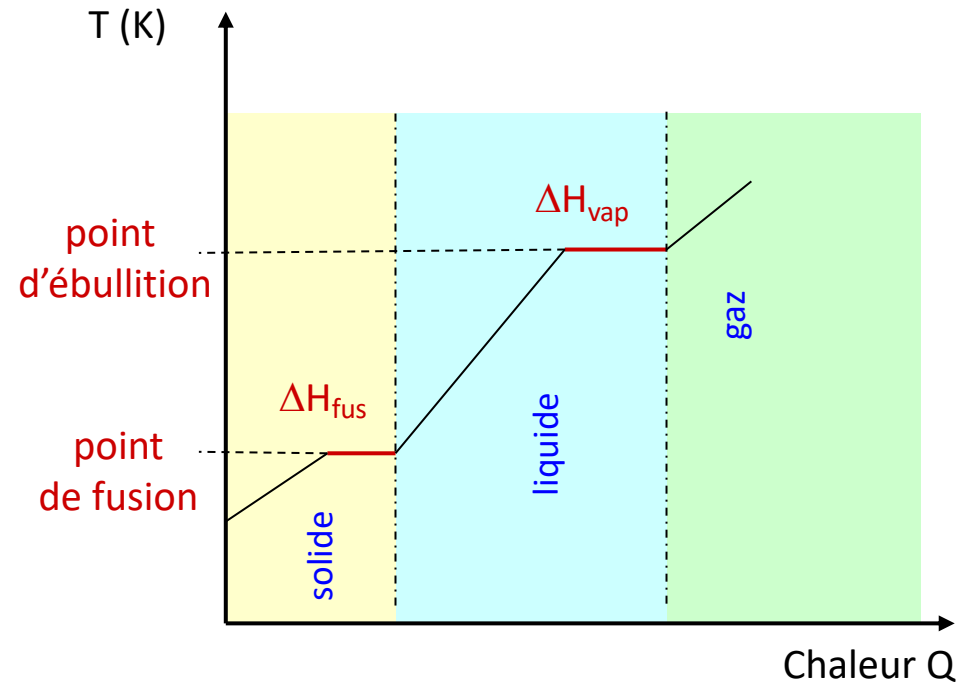
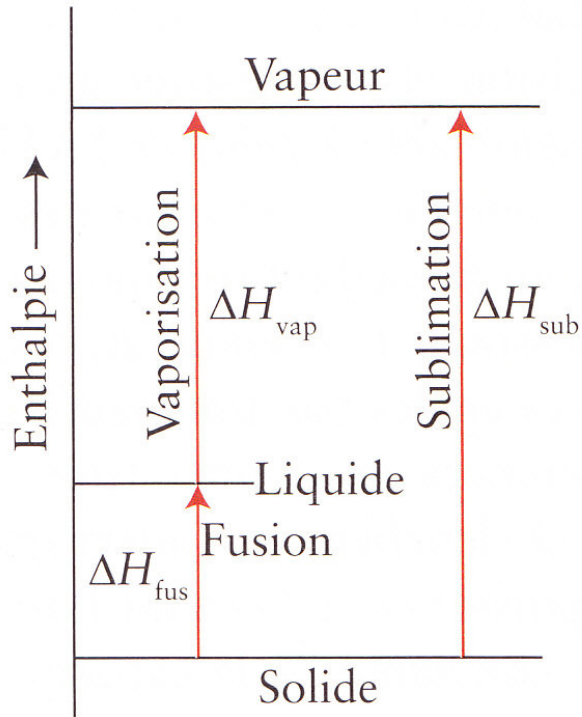
En fournissant de l'énergie au système, la vibration des atomes augmente, et donc la température

# Enthalpies de changement d'état



Comment trouver  $\Delta^0 H_{\text{sub}}$  ?

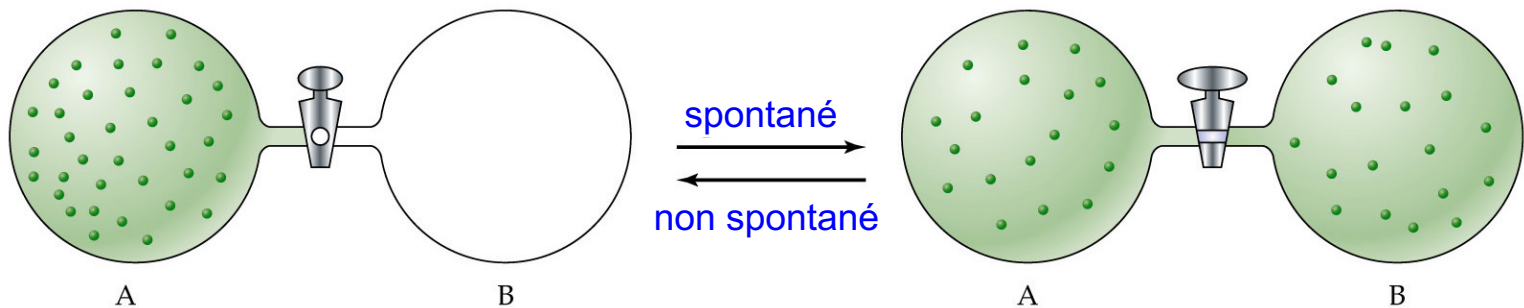
# Enthalpies de changement d'état



Les changements d'état ont lieu à  $T = \text{cte}$

# Limite du premier principe: critère de spontanéité

- Le premier principe ne permet pas de déterminer la **direction d'une transformation ou 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



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

---

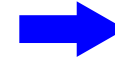
## Exemple:

Qu'est ce qui se passe pour les molécules lors d'un changement d'état à  $T = \text{cte}$ ?

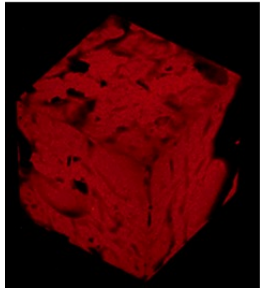
La chaleur fournie va servir à augmenter le désordre dans le système!

# L'Entropie S

Processus spontané = processus irréversible



Désordre augmente



spontané



non spontané



Bloc de métal chaud : va 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

Pour un système dans lequel une quantité de chaleur  $Q$  est échangée de manière réversible:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad [J K^{-1}]$$

**Réversible = très lentement et à température pratiquement constante**

- Entropie est une fonction d'état
- 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):

Spontané :

$$\Delta S_{uni} > 0$$

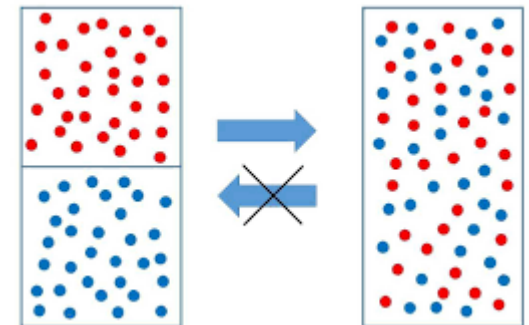
Avec

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env}$$

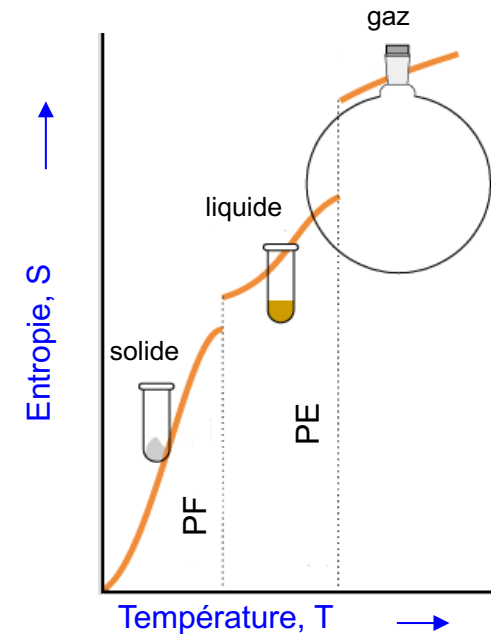
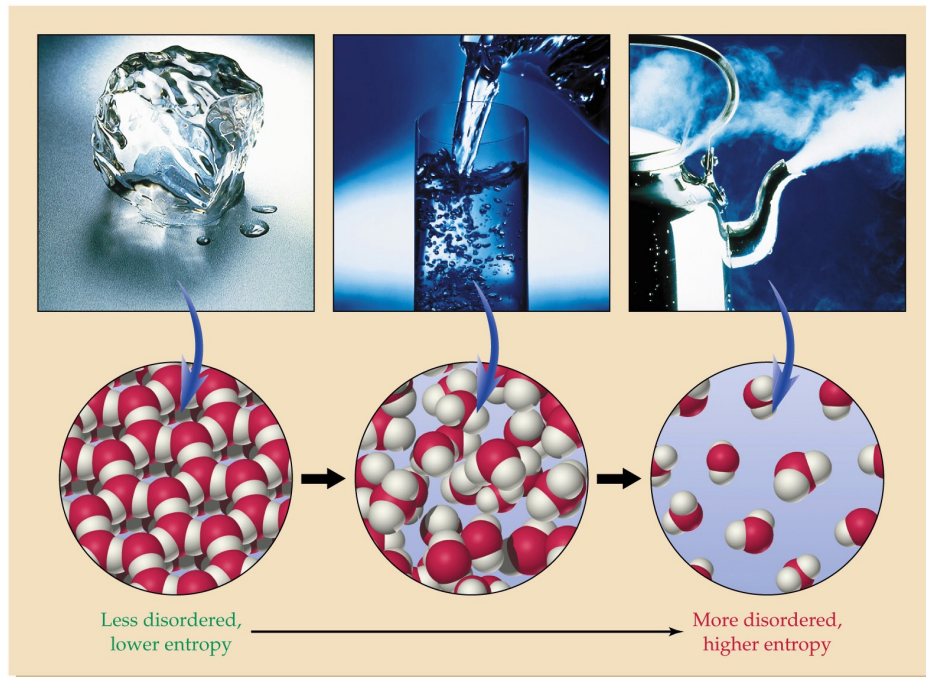
## Augmentation de l'entropie:

➤ Par chauffage : augmentation du mouvement des molécules/atomes et donc augmentation du désordre relatif des molécules/atomes

➤ Par augmentation de l'espace :  
fournir plus d'espace pour disperser les molécules/atomes



# Variation d'entropie associée à un changement d'état



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

- T augmente
- ou
- Se fond
- ou
- Se vaporise

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

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

# 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  $T = 0 \text{ K}$  possède une entropie absolue nulle  $S = 0$

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

# Entropies molaires standard

- Le troisième principe implique que, contrairement aux autres fonctions d'état, la valeur de l'entropie absolue  $S$  est accessible pour un composé
- La loi de Hess pour l'entropie standard d'une réaction chimique s'écrit alors:

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 de substance à 25 °C,  $10^5$  Pa

**$S^0(\text{gaz}) \gg S^0(\text{liquide, solide})$**

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

## Entropies molaires standard (25°C)

Substance	$S_m^0$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
GASES	
ammonia, NH <sub>3</sub>	192.4
carbon dioxide, CO <sub>2</sub>	213.7
hydrogen, H <sub>2</sub>	130.7
nitrogen, N <sub>2</sub>	191.6
oxygen, O <sub>2</sub>	205.1
LIQUIDS	
benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	173.3
ethanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	160.7
water, H <sub>2</sub> O	69.9
SOLIDS	
calcium oxide, CaO	39.8
calcium carbonate, CaCO <sub>3</sub> *	92.9
diamond, C	2.4
graphite, C	5.7
lead, Pb	64.8

# Spontanéité d'une réaction endothermique

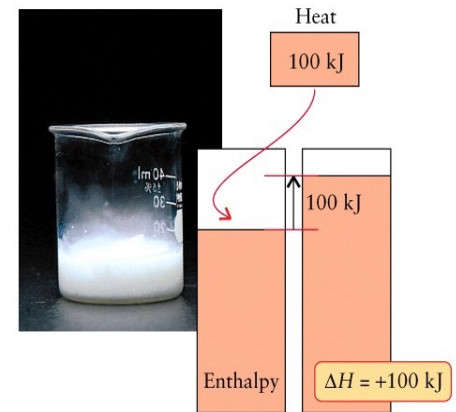
**Processus endothermique** =

Processus qui absorbe de la chaleur à pression constante



$$\Delta_r H > 0$$

$$\Delta_r S > 0$$



**Réactifs:** 3 moles de solide

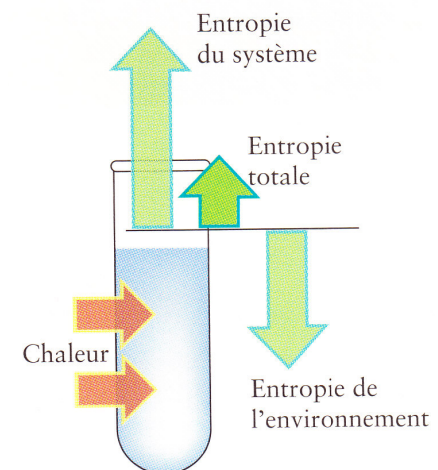


**Produits:** 1 mole de solide

10 moles de liquide

2 moles de gaz

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

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env} > 0$$



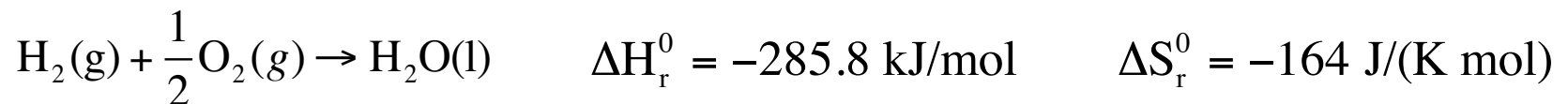
Réaction spontanée

Pour un système maintenu à pression constante, la chaleur qui quitte le système peut être égale à la variation d'enthalpie du système:  $Q = \Delta H_r^0$

par conséquent  $Q_{env} = -\Delta H_r^0$



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





# Enthalpie libre (énergie de Gibbs) $\Delta G$

---

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env} > 0$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_r^0 - \frac{\Delta H_r^0}{T}$$

**À pression (externe)  
et température constantes!!**

Dans ces conditions (P, T = cte), on peut définir une quantité très utile pour la chimie:

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



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

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

$\Delta G_r^0 < 0$  Processus spontané

$\Delta G_r^0 > 0$  Processus non spontané

# Enthalpie libre et travail

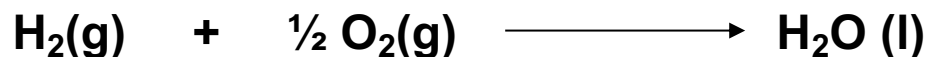
$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

Énergie utile

Travail maximal sans  
expansion ( $P\Delta V$ ) à  $T, P = \text{cte}$

Énergie disponible

Énergie thermique  
perdue



$$\Delta_r G^0 = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^0 = -285.83 \text{ kJ/mol}$$


$$\Delta_r S^0 = -163.4 \text{ J/K mol}$$


Conditions standard : 1 bar, 298 K

- Dans une transformation réversible de la pile, seulement une partie de l'énergie chimique disponible est transformée en énergie électrique

# Enthalpie libre standard $\Delta G^0$

$\Delta G_f^0$  : **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

$\Delta G_f^0 < 0$   Le composé est stable par rapport aux corps simples  
e.g.:  $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ ,  $\Delta G_f^0 = -237 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_f^0 > 0$   Le composé est instable par rapport aux corps simples  
e.g.:  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\Delta G_f^0 = 209 \text{ kJ/mol}$

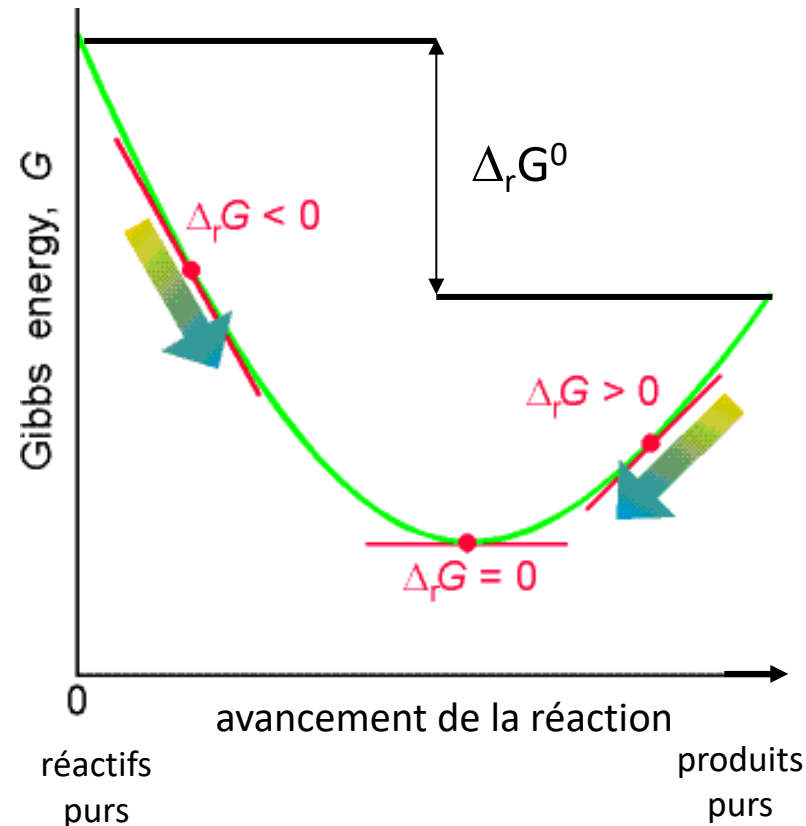
## Combinaison des enthalpies libres standard de formation dans une réaction chimique

$$\Delta G_r^0 = \sum n_P (\Delta G_f^0)_P - \sum n_R (\Delta G_f^0)_R \quad \text{Enthalpie libre standard de réaction}$$

en kJ/mol,  $n$  = coefficient stœchiométrique

# Enthalpie libre G et équilibre

Réactifs  $\rightleftharpoons$  Produits



- $\Delta_r G^0$ : Variation de G pour passer des réactifs **purs** aux produits **purs** dans des conditions standards
- Au cours de la réaction, le mélange R + P change au cours du temps  $\rightarrow \Delta G_r$  varie au cours de la réaction
- A pression et température constantes:

$\Delta G_r < 0 \rightarrow$  Le processus R vers P est spontané

$\Delta G_r > 0 \rightarrow$  Le processus inverse est spontané

$\Delta G_r = 0 \rightarrow$  Équilibre R, P

La réaction a tendance à évoluer vers le **point d'enthalpie libre minimum** :  
composition à l'équilibre

# Résumé

---

- La thermodynamique considère l'énergie reliée avec des processus chimiques et physiques
- Les conditions environnementales doivent être définies avec précision, le concept du système étant utilisé. Nous distinguons les systèmes isolés, fermés et ouverts.
- La première loi s'appelle également le principe de la conservation d'énergie. Il déclare que si l'énergie peut être transformée d'une forme à l'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 doit être dépensée (endothermique) ou libérée (exothermique) au cours d'une réaction chimique.
- La deuxième loi dit que l'entropie augmente dans un processus spontané. Sur cette base, l'enthalpie libre de réaction (énergie de Gibbs) a été dérivée en considérant aussi bien l'enthalpie que l'entropie d'une réaction chimique.
- La troisième loi contient l'entropie à  $T = 0\text{K}$  définie pour un cristal parfait, mais cela ne peut pas être réalisé. Cela donne des entropies absolues pour les composés.
- Toutes les énergies d'un système ne peuvent pas être déterminées expérimentalement, mais elles peuvent être déterminées par un détour, car l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$  et l'enthalpie libre  $G$  sont des fonctions d'état et sont indépendantes du trajet.

# Chaleur spécifique à $V = \text{cte}$ et $p = \text{cte}$

*Pur un gaz parfait:*

partant de  $H = U + pV$  et remplaçant  $pV = nRT$ , nous avons  **$H = U + nRT$** .

Quand on chauffe un échantillon de gaz parfait, l'enthalpie, l'énergie interne et la température varient et par conséquent

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

La capacité calorifique à pression constante

$$c_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = c_V + nR$$

Relation entre les deux capacités calorifiques molaires:  **$c_{p,m} = c_{v,m} + R$**

Pour des atomes isolés monoatomiques dans un gaz parfait, on peut relier simplement l'énergie cinétique vibrationnelle des atomes, moyenne, à la température:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{avec } k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \frac{R}{N_A}$$

La chaleur spécifique molaire serait donc:  $c_{v,m} = 3/2 N_A k_B = 3/2 R$

Pour les **molécules polyatomiques ou des cristaux**, on a plus de degrés de liberté, on a approximativement:

$$c_{v,m} = 3R \text{ [J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$