

Thermodynamique

Arianna Marchioro

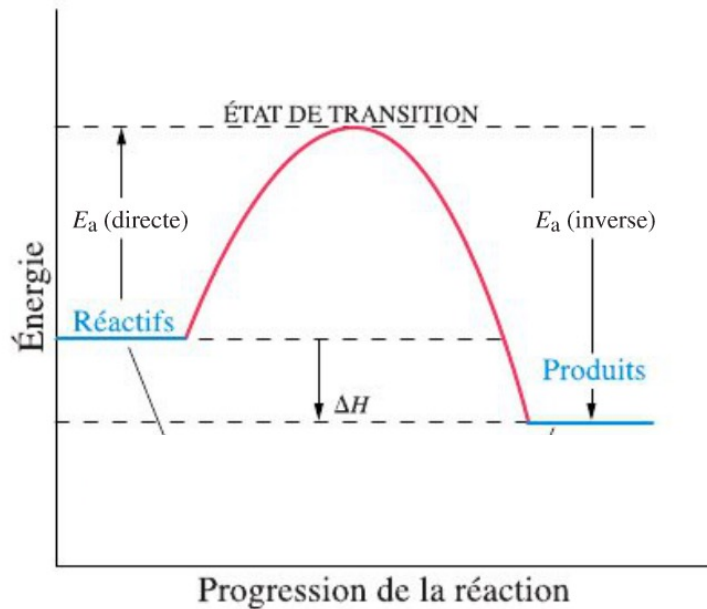
Qu'est-ce que la thermodynamique?

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

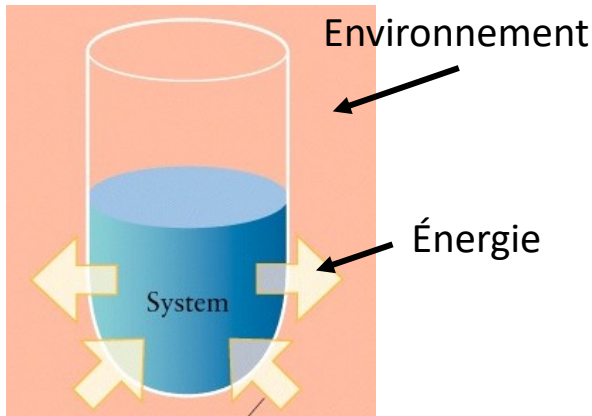


Thermodynamique: considère l'énergie des réactifs et des produits et prédit:

- 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

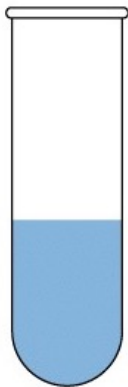
Cinétique: s'intéresse plutôt à l'énergie des états intermédiaires, et explique pourquoi une réaction est **lente** ou **rapide**

Définitions: Système, Environnement et Univers

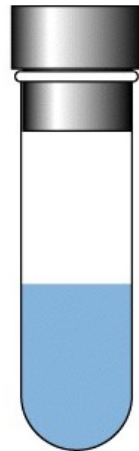


Système : milieu réactionnel (chimie ou autre)
Environnement : ce qui est à l'extérieur du système
Univers : système + environnement

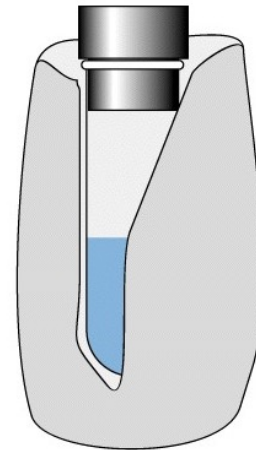
Types de systèmes



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

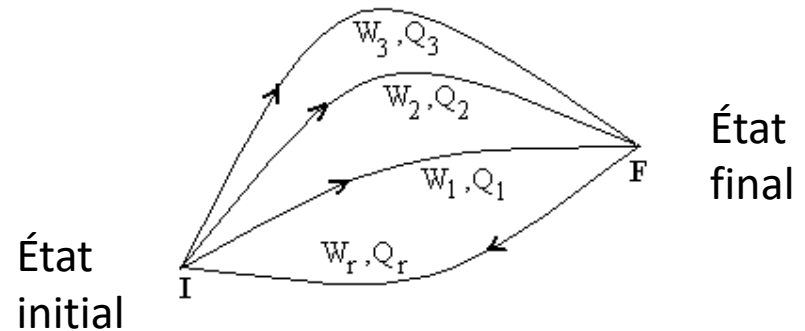
Exemple:

Fonctions d'état:

- Énergie potentielle



Les différents «chemins»



Ne sont pas des fonctions d'état:

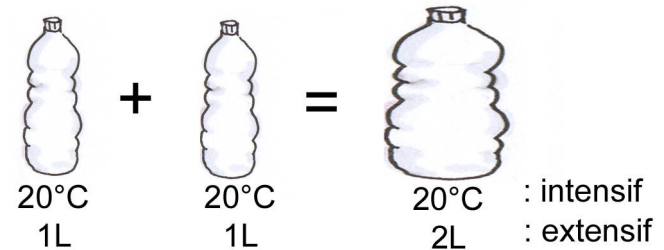
- Le travail fourni
- La chaleur dissipée

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

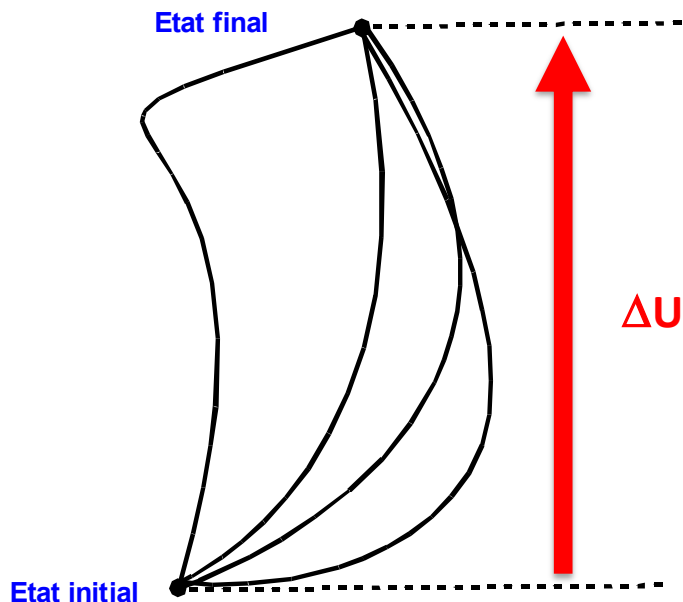
= 8.314 J/(mol K)

= 0.082 L atm/(mol K)

= 0.083 L bar K⁻¹ mol⁻¹

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

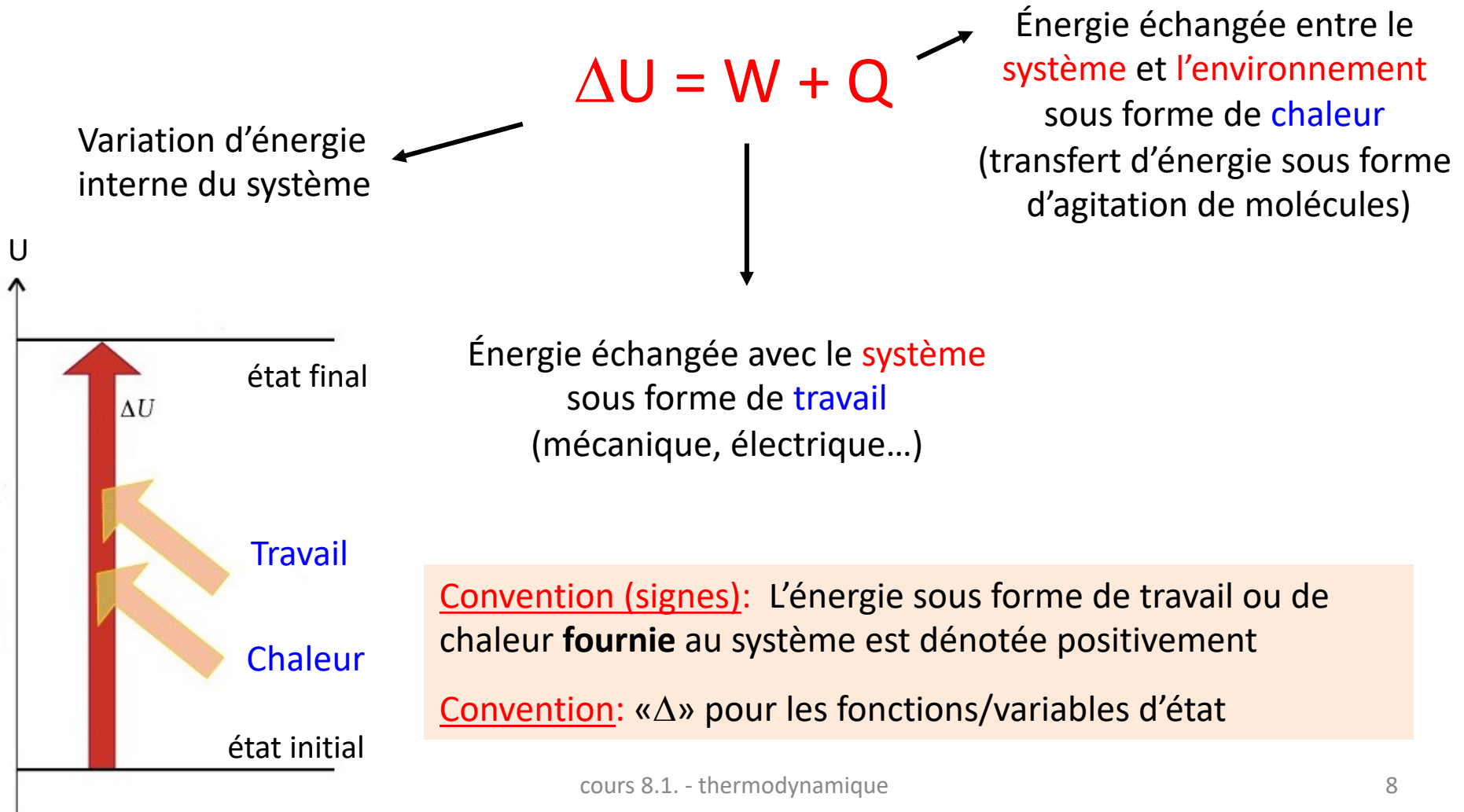


Valeur absolue **U**: pas mesurable
On mesure le changement **ΔU**

La variation d'énergie interne **ΔU** 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

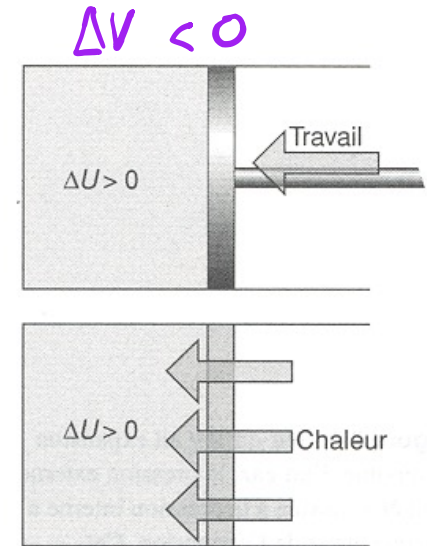
Variation de l'énergie interne du système = Energie échangée avec le milieu extérieur sous forme de travail + Energie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur

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

Si $\Delta V < 0$: Positif

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:

$$\underline{\Delta V} = 0 \rightarrow W = -p\Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q + \cancel{W}$$

$$\Delta U = Q_v$$

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



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**

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 w
- La variation de l'énergie interne ΔU **n'est plus égale** à la seule chaleur $\Delta U = Q + w$

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

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

$$H = U + PV$$

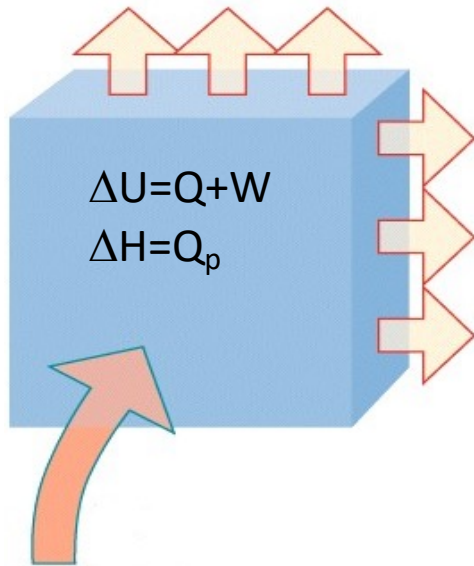
P: pression **externe**, V: volume du système

Transferts de chaleur à pression constante: l'enthalpie H

1^{er} principe :

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

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



Q = énergie fournie au système sous forme de chaleur

Enthalpie : $H = U + PV$

Variation : $\Delta H = \underbrace{\Delta U + P\Delta V + V\Delta P}_Q$

On travaille à $P = \text{cte} \Rightarrow V\Delta P = 0$



$$\Delta H = Q_p$$

La **variation d'enthalpie ΔH** 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

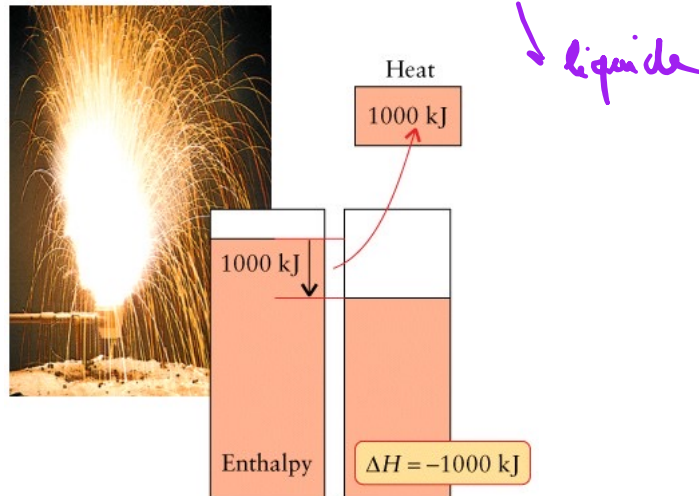
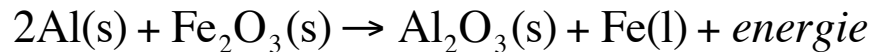
= Processus qui libère de la chaleur

= Processus qui absorbe de la chaleur

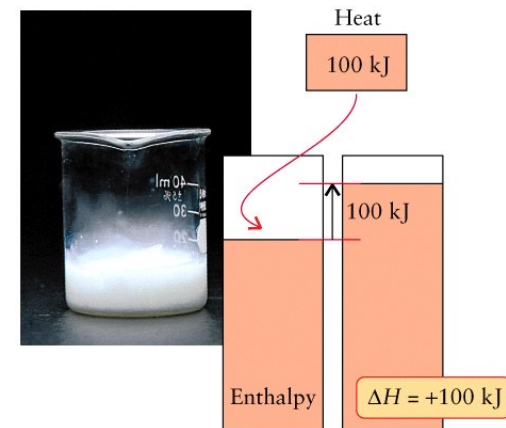
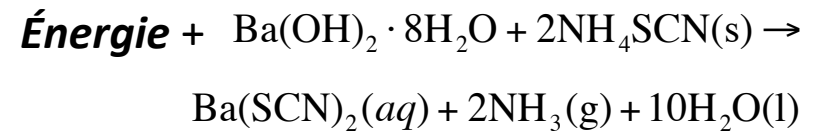
$$\Delta H < 0$$

$$\Delta H > 0$$

Réaction de la thermité:



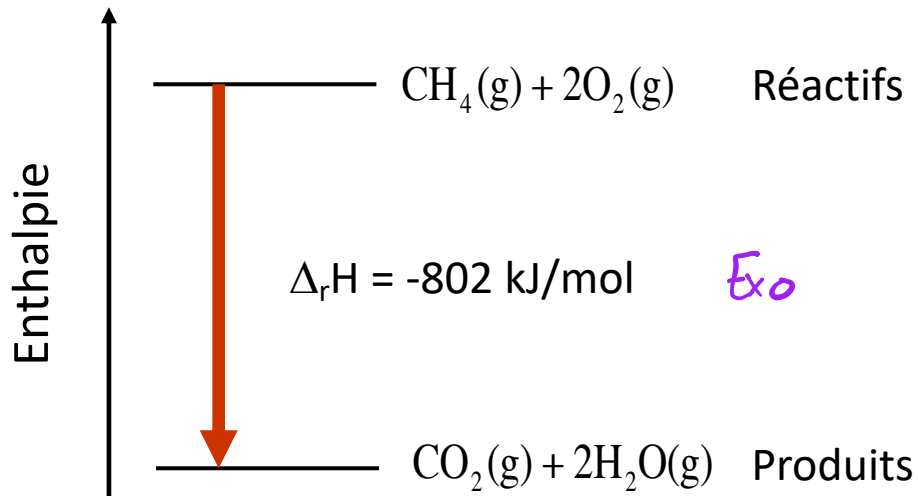
Le dégagement de chaleur fait fondre le métal qui est produit dans la réaction



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

Enthalpie de réaction ΔH_r

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



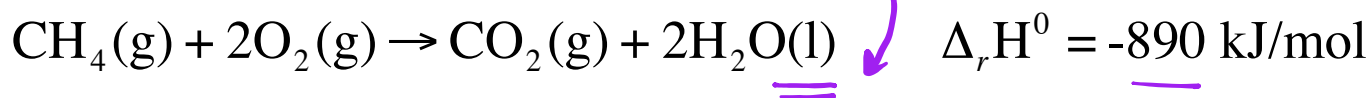
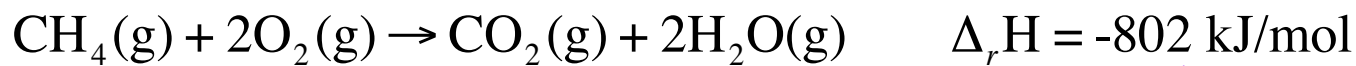
Réaction exothermique qui **produit** $\Delta H_r = 802 \text{ kJ/mol}$ de chaleur à $P=\text{cte}$ (1 bar) à une température de 298 K

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:

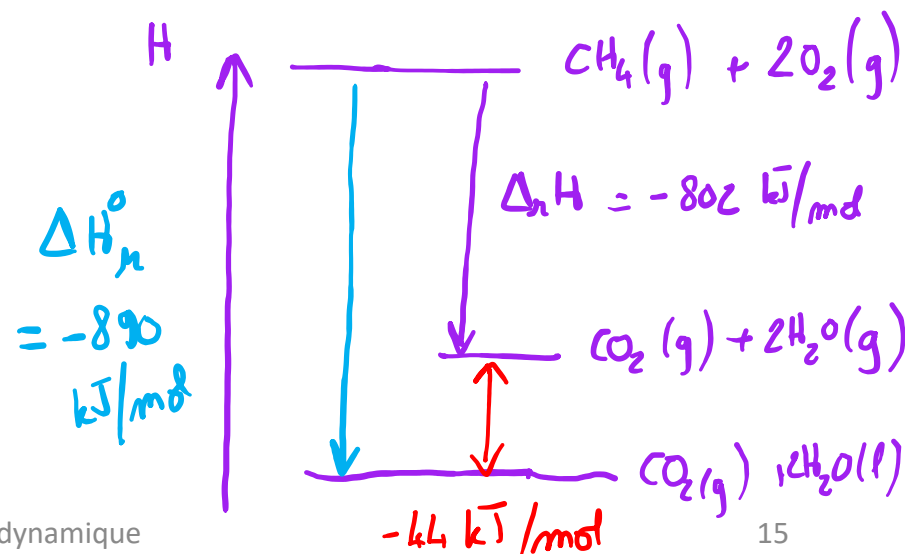
Gaz à une pression 1 bar

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

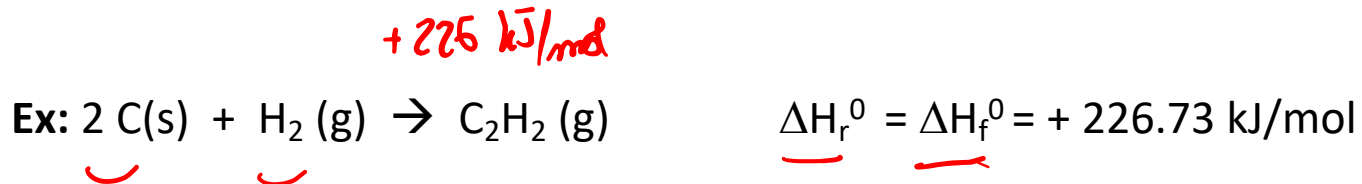
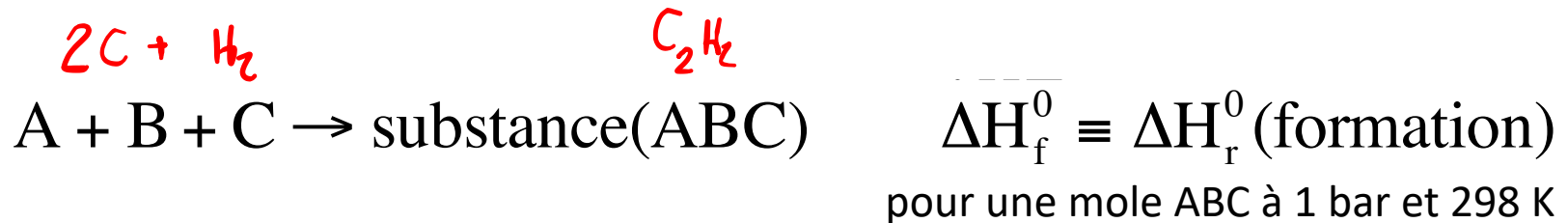


$$\Delta H_{\text{liquéfaction}} = 2 \times (-44 \text{ kJ/mol}) = 88 \text{ kJ}$$

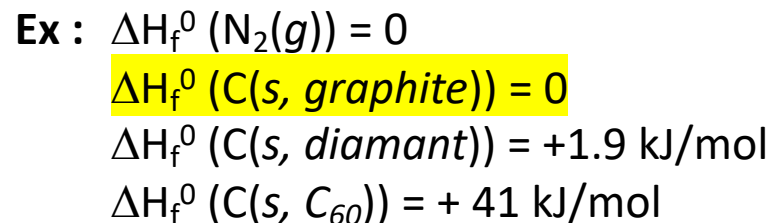
Enthalpie standard de formation ΔH_f^0

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



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



Enthalpie molaires standard de formation ΔH_f°

Valeurs tabulées à P et T données

1 bar

Composé chimique Masse molaire (g) (kJ/mole)

CO₂(g) ← 44 -393.5

NH₃(g) 17 -46.1

CH₄(g) 16 -74.6

C₂H₆(g) 30 -84.7

p = 1 bar C₃H₈(g) 44 -103.88

T = 298 K C₄H₁₀(g) 58 -126.2

H(g) 1 218

O(g) 16 249.28

O₂(g) ← 32 0

C (graphite) ← 12 0

C (diamant) 12 1.92

Standard

← H₂O (liquide) ← 18 -285.8

← H₂O (gaz) 18 -241.8

← Pas standard

} $\Delta H_f^\circ = 0$

Détermination de l'enthalpie standard de réaction ΔH_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

$\Delta_f H^0$

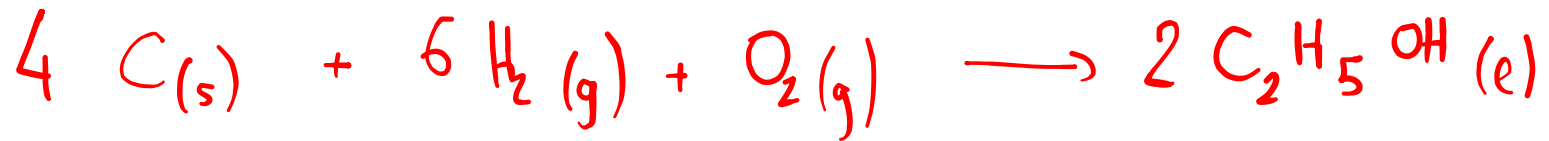
ΔH_j^0

ΔH_r^0
 $\Delta_r H^0$ } éq.

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): 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'éthanol



$$\Delta H_n^\circ = 2 \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}) - \underbrace{4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{C}_{(s)})}_0 - 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_{2(g)}) - \underbrace{\Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(g)})}_0$$

$$\Delta H_n^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)})$$

Valeur tabulée pour éthanol liquide : $\Delta H_f^\circ = -277,6 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_n^\circ = -555,2 \text{ kJ/mol} \leftarrow \text{Ici on a déjà tenu compte des 2 moles !}$$

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

$C_p \Rightarrow a' p = \text{cte}$

$$Q = c_p \Delta T$$

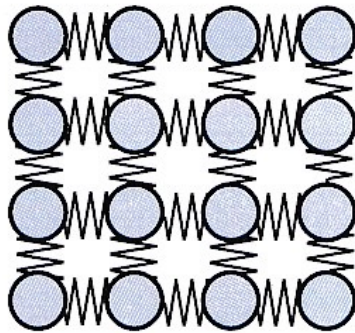
$$\Delta H = Q_p$$

$C_v \Rightarrow a' V = \text{cte}$

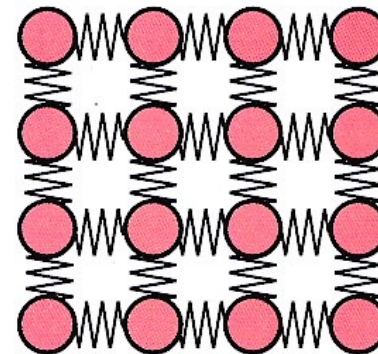
$$c_p = \frac{1}{m} \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

$$[J K^{-1} Kg^{-1}]$$

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

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

> 0

fusion

solidification
< 0

Solide

Liquide

liquéfaction

vaporisation

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

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

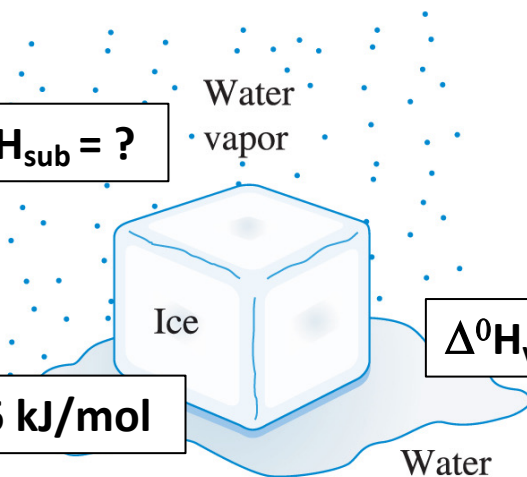
sublimation

condensation

Gaz

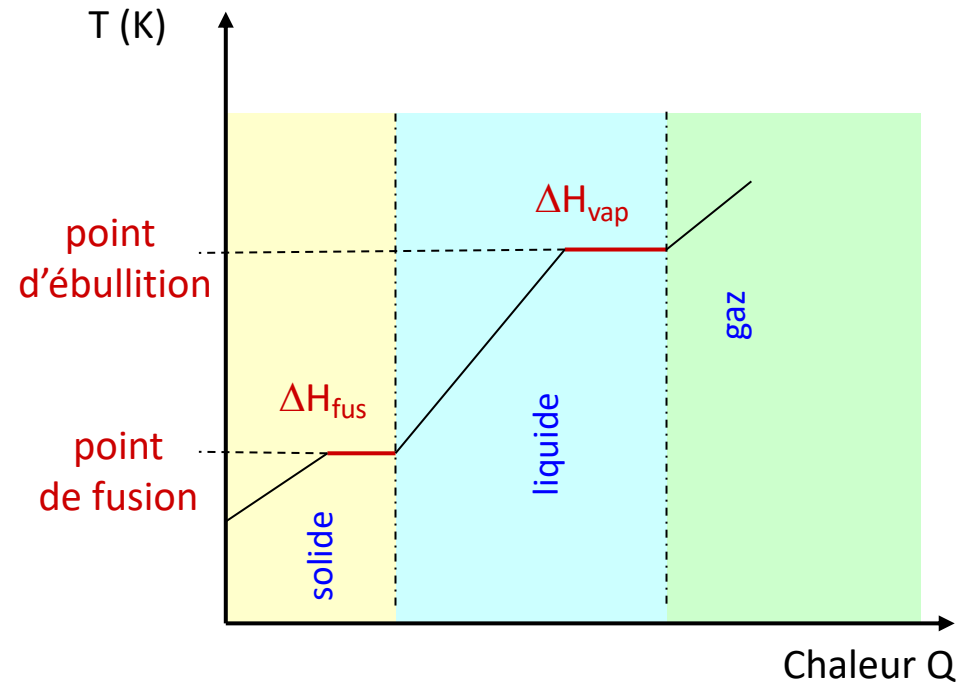
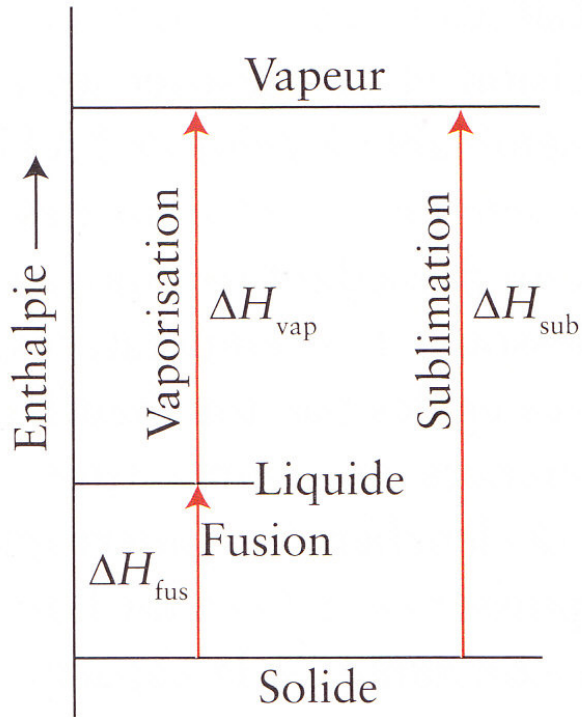
Etat standard

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



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

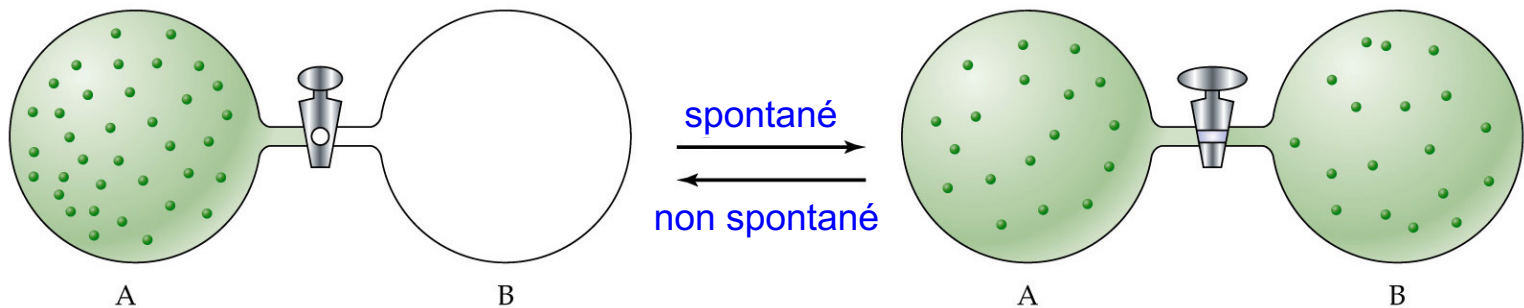
Enthalpies de changement d'état



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

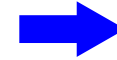
Exemple:

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

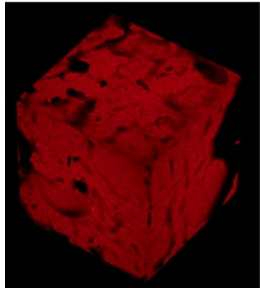
La chaleur fournie va servir à augmenter le désordre dans le système!

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 :

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

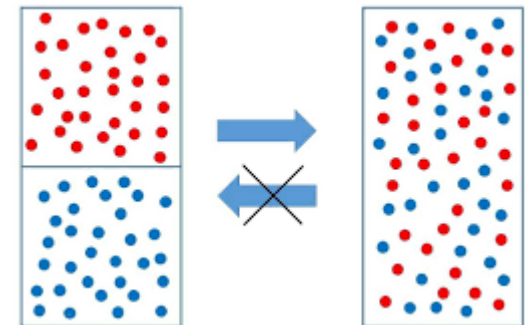
Avec

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

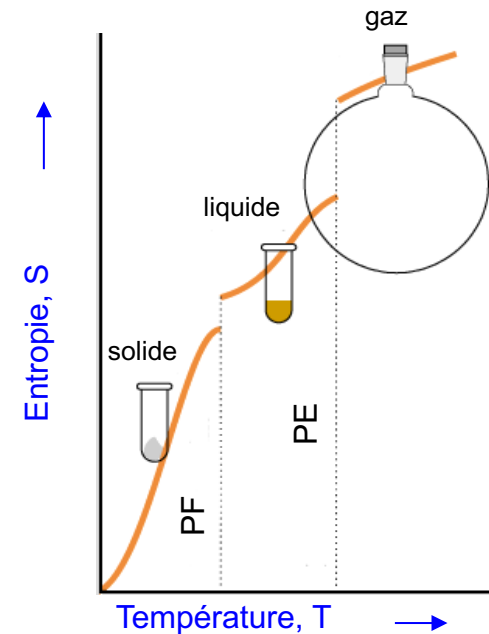
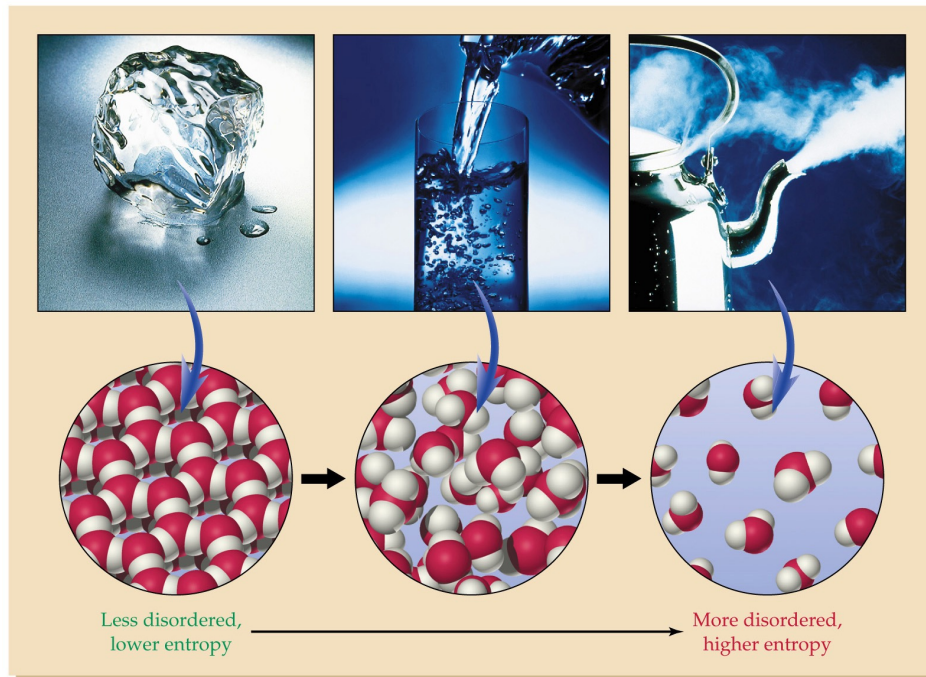
Augmentation de l'entropie:

➤ 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 ⁻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

Spontanéité d'une réaction endothermique

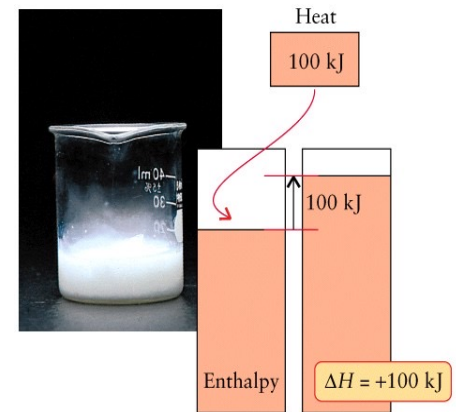
Processus endothermique =

Processus qui absorbe de la chaleur à pression constante



$$\Delta_r H > 0$$

$$\Delta_r S > 0$$



Réactifs: 3 moles de solide

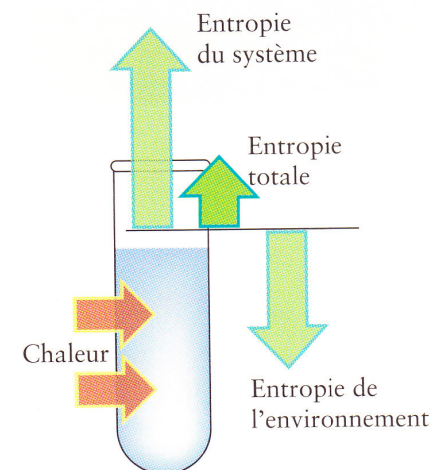


Produits: 1 mole de solide

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

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



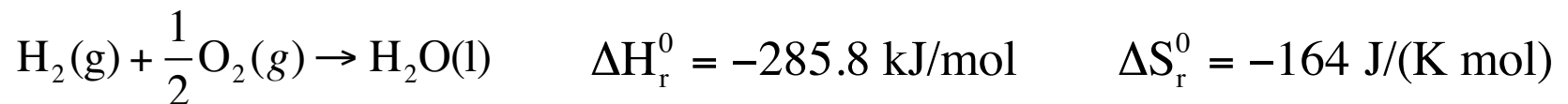
Réaction spontanée

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) ΔG

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

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

**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 ΔG (J/mol)** du système

$\Delta G_r^0 < 0$ Processus spontané

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

Enthalpie libre et travail

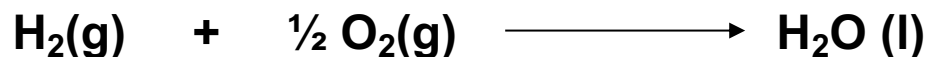
$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

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 ΔG^0

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

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

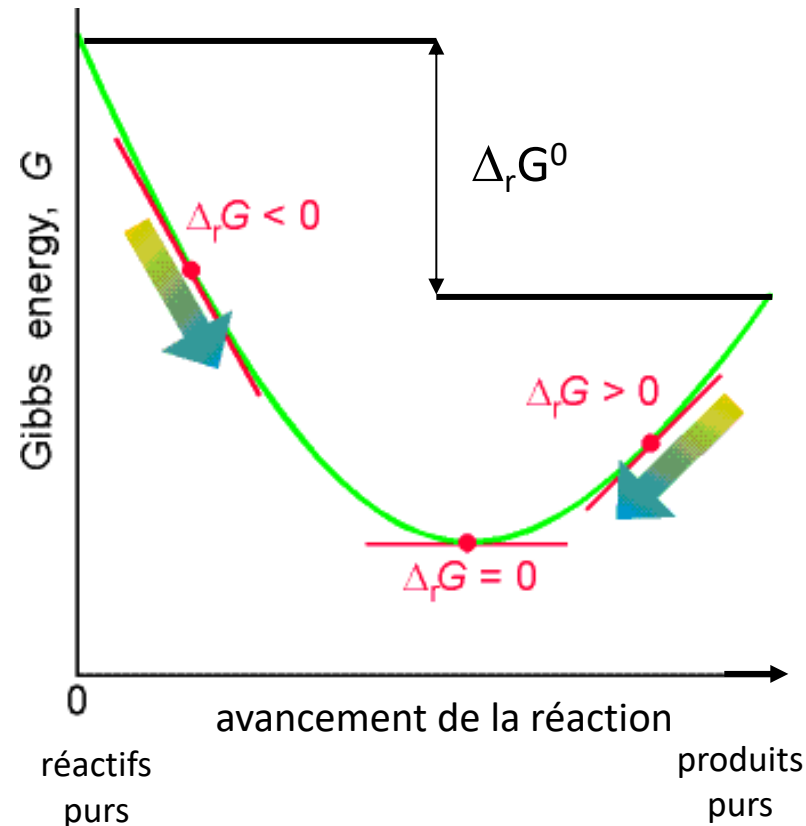
Combinaison des enthalpies libres standard de formation dans une réaction chimique

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

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:

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