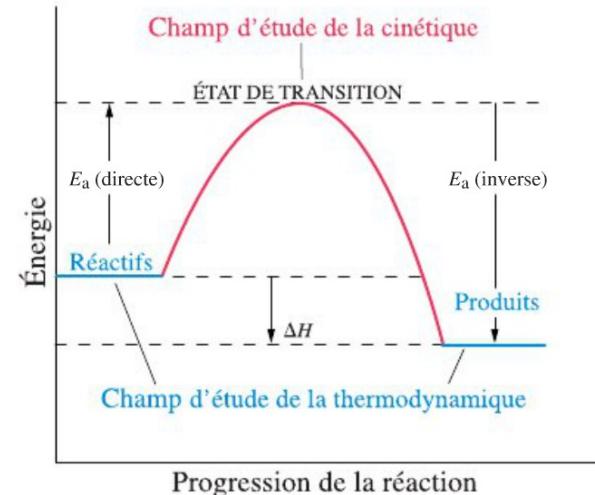


Introduction à la thermodynamique chimique

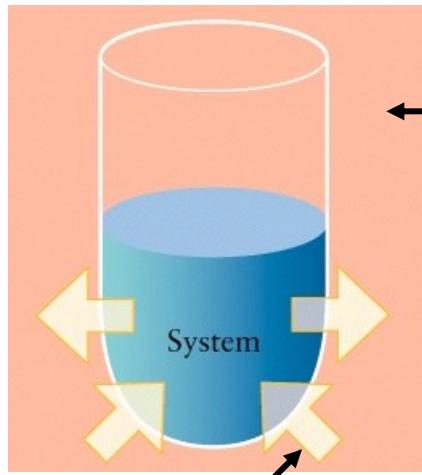
Particularités de la thermodynamique chimique

- 1) On considère un nombre réduit de fonctions et on s'intéresse à leur variation lors d'une réaction chimique calculés à partir des valeurs tabulées (réactifs et produits purs dans l'état standard, 1 bar, généralement à 298 K)



- 2) interprétation moléculaire de ces fonctions (en particulier pour l'entropie) : thermodynamique statistique
- 3) Ces fonctions sont des variables d'état. Leur valeur ne dépend pas du chemin parcouru mais uniquement de l'état initial et de l'état final du système

Système, environnement, univers

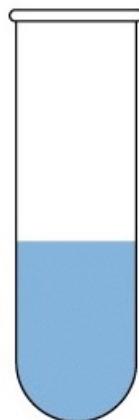


Système : milieu réactionnel (chimie)

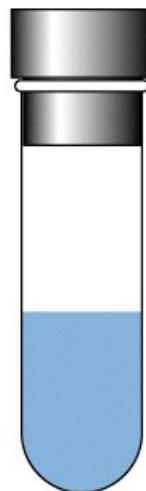
Environnement : ce qui est à l'extérieur du système

Univers : ensemble du système et de son environnement

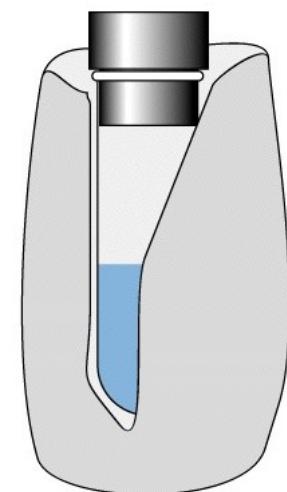
Différents types de systèmes



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

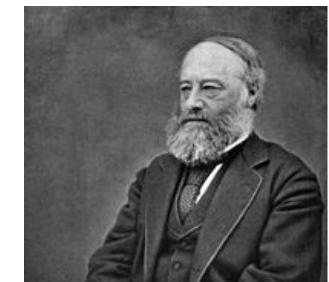


Fermé : peut échanger de l'énergie mais pas de la matière



Isolé : ne peut échanger ni énergie ni matière

Premier principe de la thermodynamique



James Prescott Joule
1818-1889

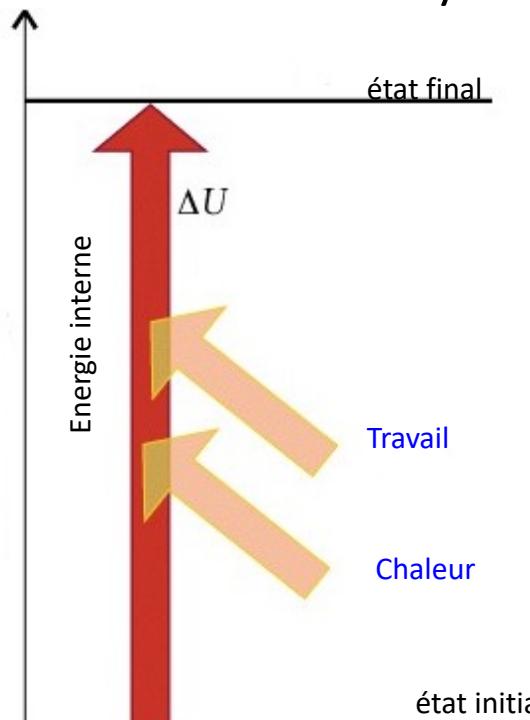
Durant une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni.

$$\Delta U = W + Q$$

variation
d'énergie interne
du système

énergie fournie au système
sous forme de travail

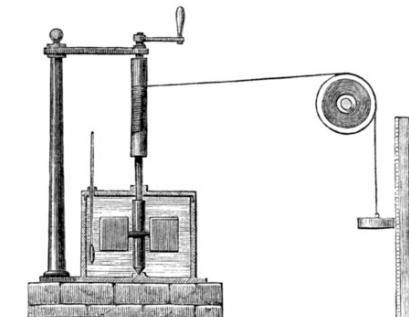
énergie fournie au système
sous forme de chaleur
(transfert d'énergie sous forme
d'agitation de molécules)



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



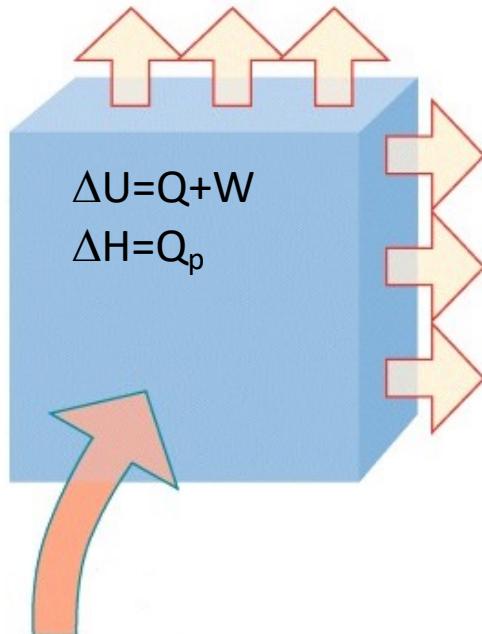
Appareil pour mesurer la quantité de chaleur associée à un travail mécanique

Energie Interne U \Leftrightarrow Enthalpie H

Les réactions chimiques sont étudiées plutôt à **pression constante** (1bar).

A pression constante, un travail $W = -P \cdot \Delta V$ est fourni (perdu) par le système (ce travail est compté négativement lorsque le volume augmente d'où le signe négatif).

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



Q = énergie fournie au système sous forme de chaleur

Definition de l'enthalpie H (fonction d'état)

$$H = U + PV \text{ (pression, volume du système)}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{pour } \Delta P = 0 \quad P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} = P)$$

Avec $\Delta U = W + Q = -P\Delta V + Q$ (premier principe)
donc $\Delta H = Q_p$

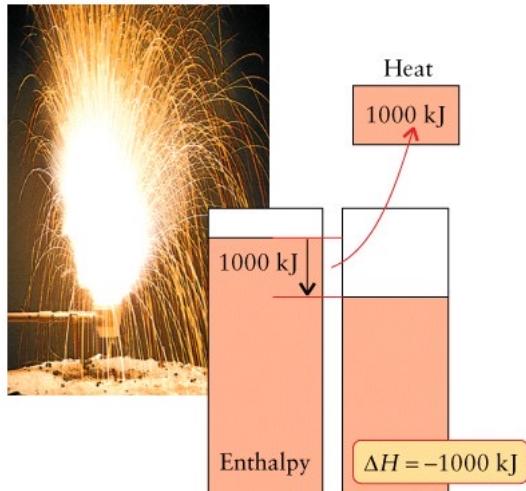
La variation d'enthalpie du système ΔH est égale à la chaleur Q_p fournie au système, à pression constante.

On la mesure par calorimétrie avec l'équation
 $\Delta H_{\text{sys}} = Q_p = C_p \Delta T$ où C_p est la capacité calorifique à pression constante

Processus exothermique

- Processus qui libère de la chaleur
- A pression constante,
Processus exothermique : $\Delta_rH < 0$

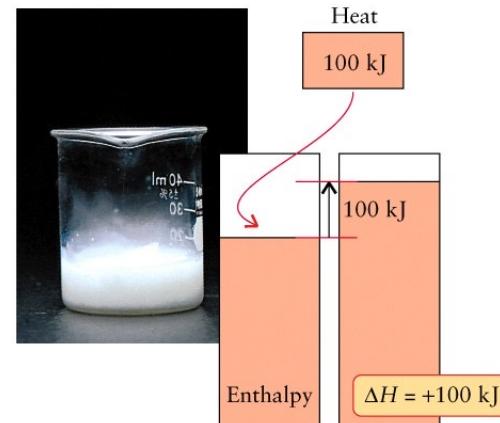
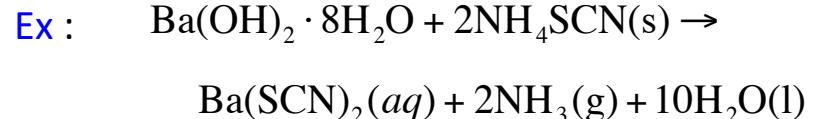
Ex : réaction de la thermite



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

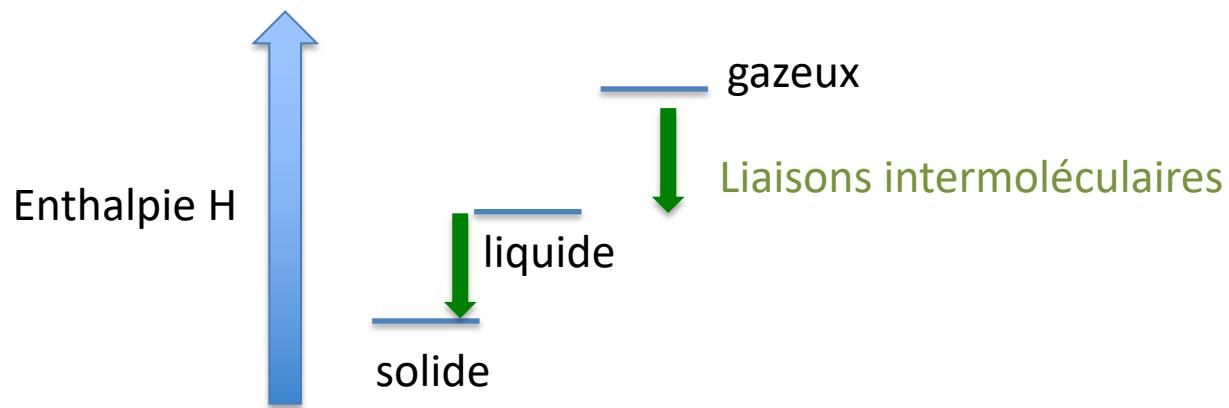
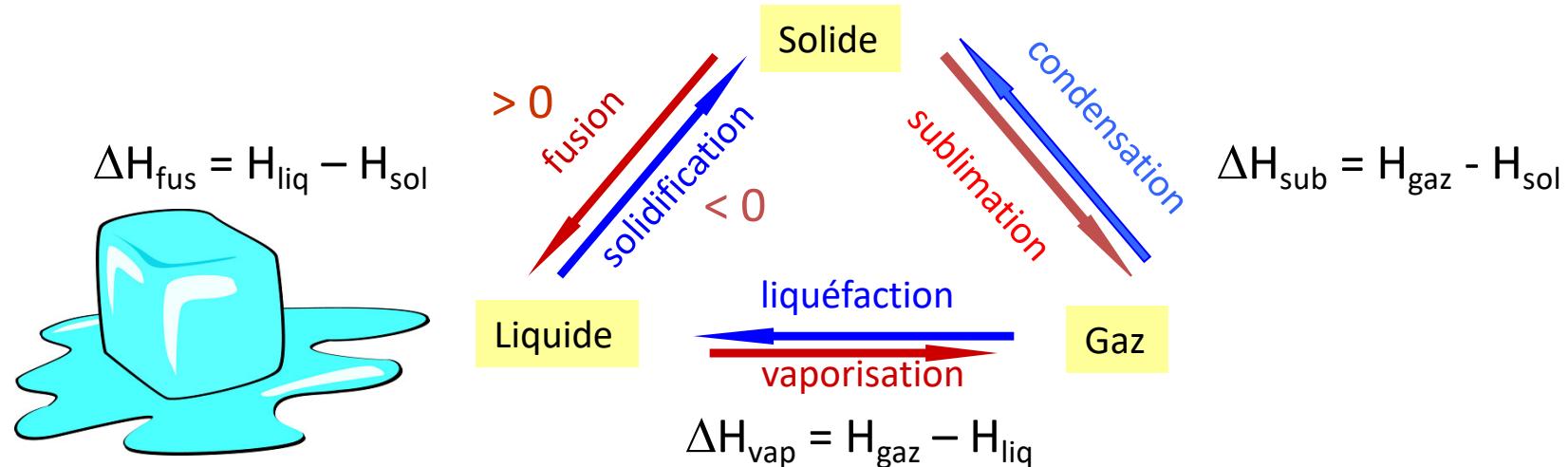
Processus endothermique

- Processus qui absorbe de la chaleur
- A pression constante,
Processus endothermique : $\Delta_rH > 0$



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

Enthalpie des changements d'états



Pourquoi, les substances ne sont elles pas toutes sous forme solide?

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ/mol)

L'enthalpie standard de formation d'un composé est la variation d'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de composé à partir des éléments dans leur état de référence*.

*état de référence, c'est l'état le plus stable à une pression de 1 bar et à une température T (généralement prise à 298 K)



pour une mole ABC à 1 bar et 298 K

$\Delta_f H^0$ est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.

$$\text{Ex : } \Delta_f H^0 (N_2(g)) = 0$$

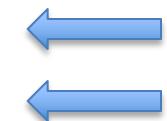
$$\Delta_f H^0 (C(s, \text{graphite})) = 0$$

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

$$\Delta_f H^0 (C(s, C_{60})) = + 41 \text{ kJ/mol}$$

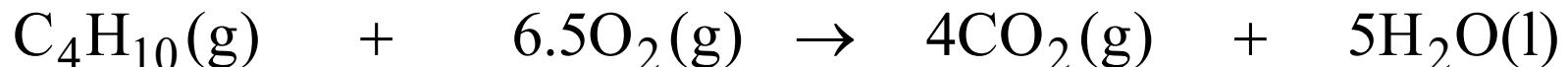
Enthalpies molaires standards (P= 1 bar) de formation à 298 K

| Composé chimique | (kJ/mole) |
|------------------------------------|-----------|
| CO ₂ (g) | -393.5 |
| NH ₃ (g) | -46.1 |
| CH ₄ (g) | -74.6 |
| C ₂ H ₆ (g) | -84.7 |
| C ₃ H ₈ (g) | -103.88 |
| C ₄ H ₁₀ (g) | -126.2 |
| H(g) | 218 |
| O(g) | 249.28 |
| O ₂ (g) | 0 |
| C (graphite) | 0 |
| C (diamant) | 1.92 |
| H ₂ O (liquide) | -285.8 |
| H ₂ O (gaz) | -241.8 |



L'enthalpie standard (molaire) de réaction $\Delta_r H^0$

Calculer l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion du butane, C₄H₁₀, à 298 K et 1 bar (conditions standard).



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

$$\Delta_r H^0 = 4\Delta_f H^0 [\text{CO}_2(\text{g})] + 5\Delta_f H^0 [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_f H^0 [\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})]$$

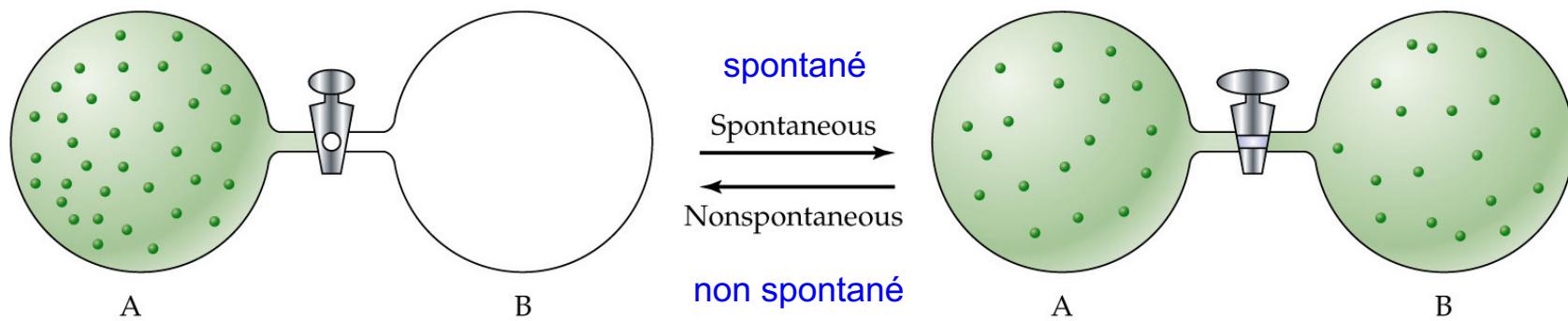
$$\Delta_r H^0 = 4(-393.5) + 5(-285.8) - (-126.2) = -2876.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^0 = -2876.8 \text{ kJ/mol butane}$$

Premier principe de la thermodynamique: limitations

Direction d'une réaction spontanée

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



Pour un gaz **parfait**, U ne dépend que de la température: $\Delta U = 0$ ($\Delta H = 0$)

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

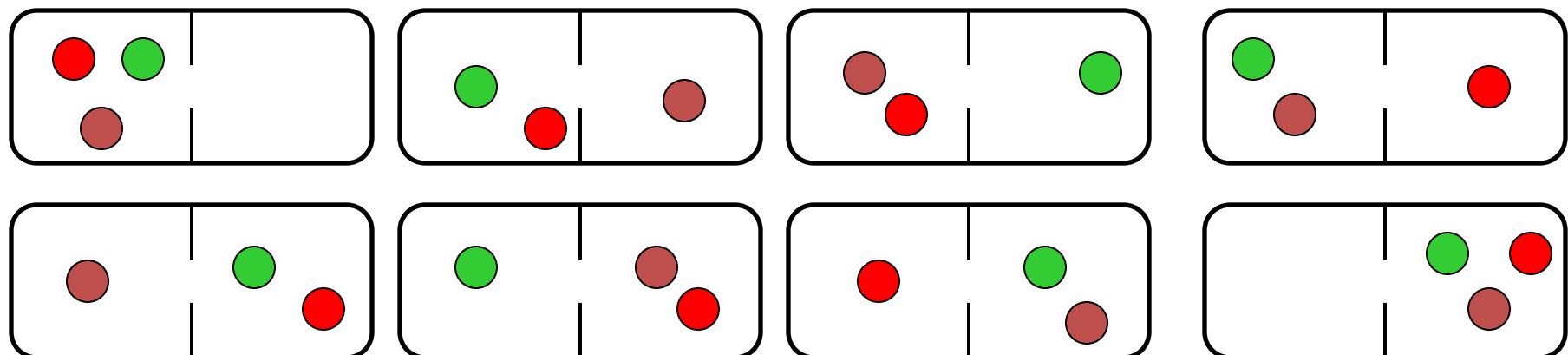
Processus **spontané** : a tendance à se produire sans influence extérieure
Processus **non spontané** : ne se produit que s'il est provoqué

Définitions de l'entropie

Pour un système dans lequel une quantité de chaleur Q est échangée de manière réversible, à la température T :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$S = k \ln W \quad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = R/N_A \quad W = \text{nombre d'états microscopiques du système}$$



Toutes les molécules à gauche: $W=1 \Rightarrow S = 0$

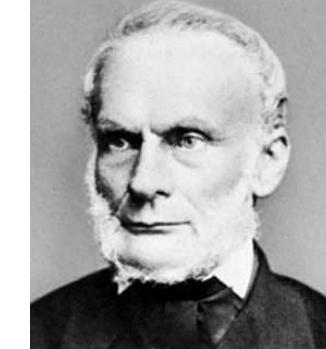
2 molécules à gauche, 1 à droite: $W=3 \Rightarrow S > 0$

1 molécule à gauche, 2 à droite: $W=3$

Toutes les molécules à droite: $W=1 \Rightarrow S = 0$

L'entropie augmente avec le nombre d'états microscopiques. Cet effet devient très important lorsqu'on a un grand nombre de molécules

Deuxième principe de la thermodynamique



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

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

$$\Delta S_{\text{uni}} = 0 \quad \rightarrow \text{réversible (équilibre)}$$

Rudolf Clausius
1822 - 1879

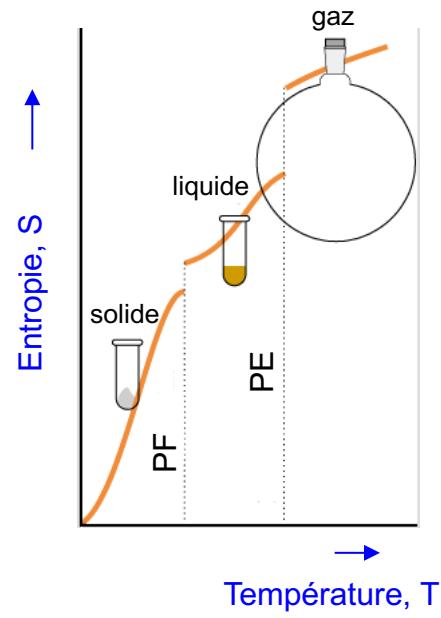
L'entropie d'un système **isolé** augmente lors d'un processus irréversible (spontané) et ne change pas lors d'un processus réversible. L'entropie d'un système **isolé** ne diminue jamais.

Augmentation de l'entropie d'une substance:

- par chauffage : augmentation du mouvement des molécules
augmentation du désordre relatif des molécules
- espace : fournir plus d'espace pour disperser les molécules

L'entropie d'une substance augmente avec la température
Et lors des transitions de phase (solide liquide et liquide, gaz)

L'entropie d'une substance pure, parfaitement cristalline est nulle à zéro K. $S = k \ln W = 0$ lorsque $W = 1$ (3^{ème} principe)



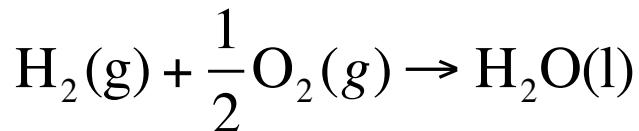
Entropie standard de réaction Δ_rS°

Réactifs (R) → Produits (P)

$$\Delta_rS^\circ = \sum n_P(S^\circ)_P - \sum n_R(S^\circ)_R$$

En J/(K mol), n = coefficient stoechiométrique
 S° = entropie molaire standard

Exemple, à 298 K et pour une pression de 1bar



$$\Delta_rS^\circ = S^\circ(H_2O(l)) - S^\circ(H_2(g)) - \frac{1}{2}S^\circ(O_2(g))$$

$$= 69.9 - 130.7 - \frac{1}{2}(205.1) = -163.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

→ $S^\circ(\text{gaz}) >> S^\circ(\text{liquides, solides})$

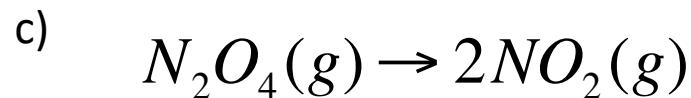
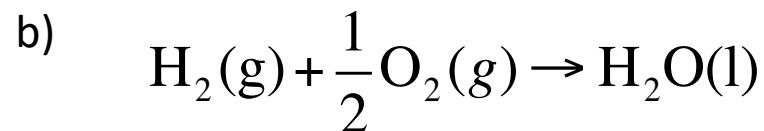
→ Dans une réaction, une variation du nombre de moles gazeuses prédomine, en général, sur toute autre variation d'entropie.

Entropies molaires standard (25°C)

| Substance | S_m° $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---|---|
| 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 |

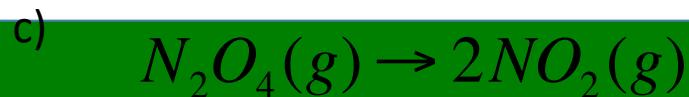
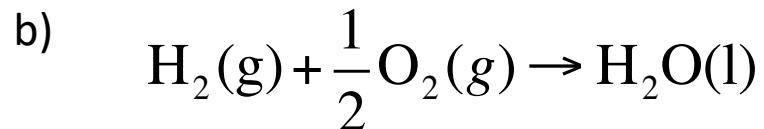
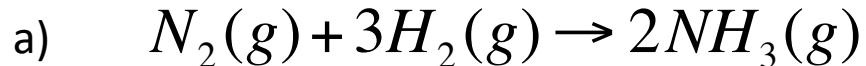
QUESTION

Déterminer la réaction dont l'entropie de réaction standard est positive



QUESTION

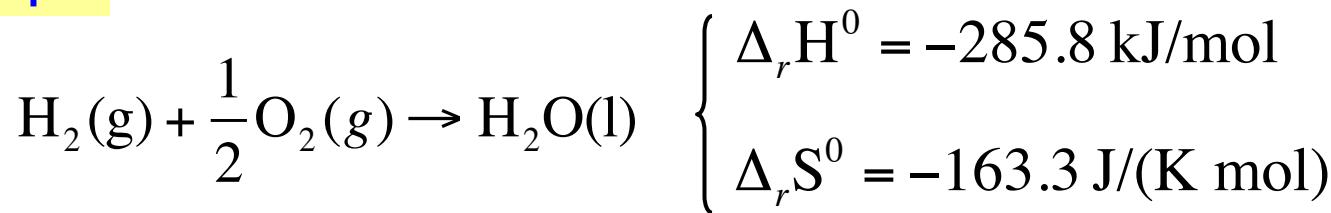
Déterminer la réaction dont l'entropie de réaction standard est positive



Augmentation du nombre de molécules de gaz lors de la réaction

Prédiction de la spontanéité d'une réaction

Exemple



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

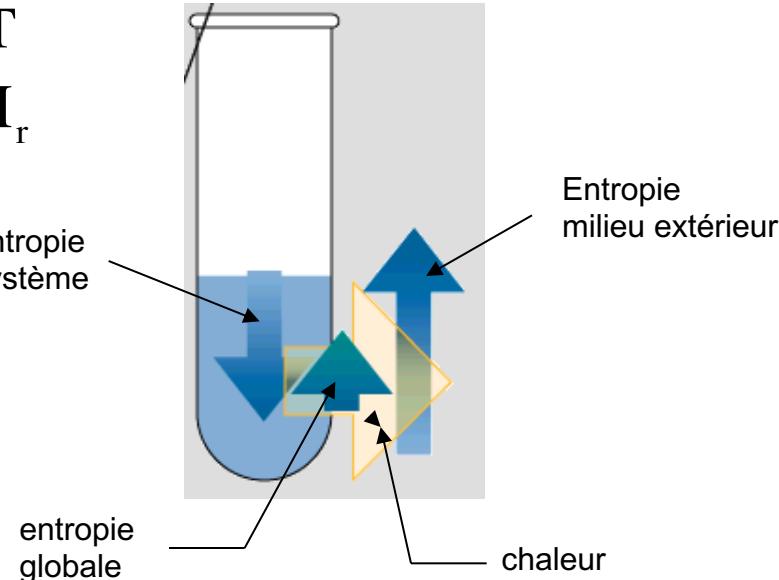
or $Q = \text{chaleur transférée à l'environnement} = -\Delta H_r$
(pression constante)

Aux conditions standard
et $T = 298 \text{ K}$

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

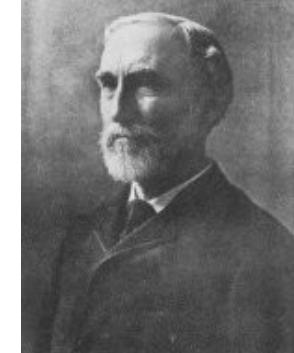
$$\Delta S_{\text{univers}} = -163.3 \text{ J/(K mol)} + \frac{285.8 \text{ kJ / mol}}{298 \text{ K}}$$

$$= 795.8 \text{ J / (K mol)}$$



$\Delta S_{\text{univers}} > 0 \rightarrow$ réaction spontanée aux conditions standard et à 298 K

Enthalpie libre (énergie de Gibbs): G



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

Pour un système à pression et température constantes

$$P = P_{\text{sys}} = P_{\text{ext}} \text{ et } T = T_{\text{sys}} = T_{\text{ext}}$$

$$\Delta S_{\text{environnement}} = \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta_r S + \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$-T\Delta S_{\text{univers}} = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

on peut calculer la variation totale d'entropie à partir de données ne concernant que le système seul.

Définition d'une nouvelle fonction d'état: $\mathbf{G} = H - TS$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (\Delta T = 0)$$

Processus spontané



$$\Delta_r G < 0$$

$$\Delta_r S + \Delta S_{\text{environnement}} > 0$$

Processus non spontané



$$\Delta_r G > 0$$

$$\Delta_r S + \Delta S_{\text{environnement}} < 0$$

Le processus inverse est spontané

Équilibre



$$\Delta_r G = 0$$

$$\Delta_r S + \Delta S_{\text{environnement}} = 0$$

Effet de la température sur $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

Hypothèse: $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ varient peu avec la température

Pour $\Delta_r S > 0$

Spontanéité augmente quand la température augmente

$\Delta_r H < 0$ $\Delta_r S > 0$

Spontanée à toute température

$\Delta_r H > 0$ $\Delta_r S > 0$

Spontanée aux températures élevées

Pour $\Delta_r S < 0$

Spontanéité diminue quand la température augmente

$\Delta_r H < 0$ $\Delta_r S < 0$

Spontanée aux basses températures

$\Delta_r H > 0$ $\Delta_r S < 0$

Non spontanée à toute température

