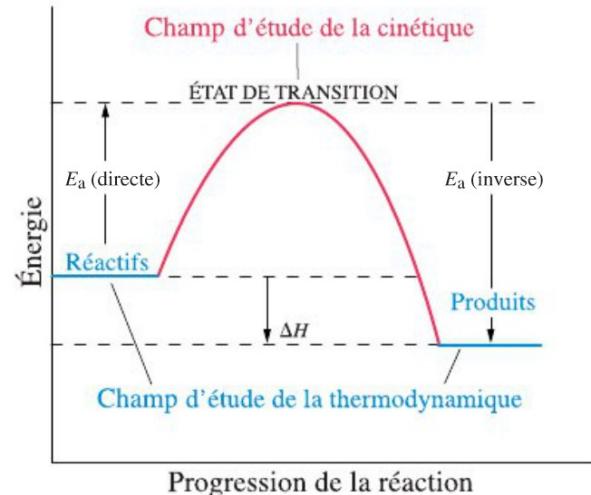


Introduction à la thermodynamique chimique

Particularités de la thermodynamique chimique

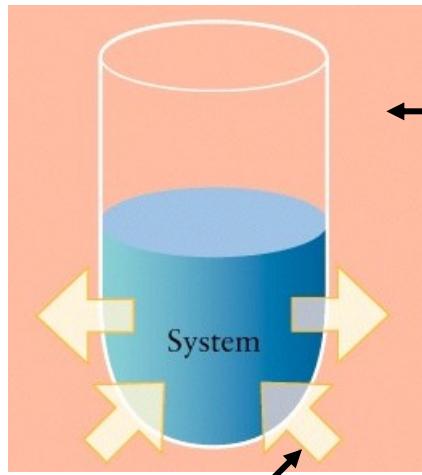
- 1) On considère un nombre réduit de fonctions et on s'intéresse à leur variation lors d'une réaction chimique calculés à partir des valeurs tabulées (réactifs et produits purs dans l'état standard, 1 bar, généralement à 298 K)



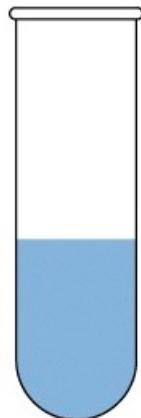
- 2) interprétation moléculaire de ces fonctions (en particulier pour l'entropie) : thermodynamique statistique

- 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

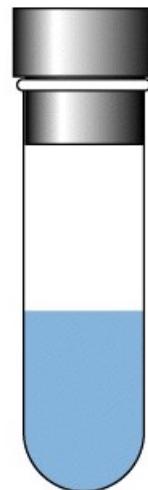
Système, environnement, univers



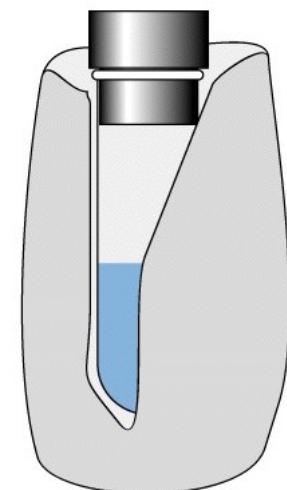
énergie



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

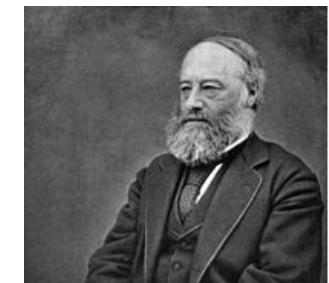


Fermé : peut échanger de l'énergie mais pas de la matière



Isolé : ne peut échanger ni énergie ni matière

Premier principe de la thermodynamique



James Prescott Joule
1818-1889

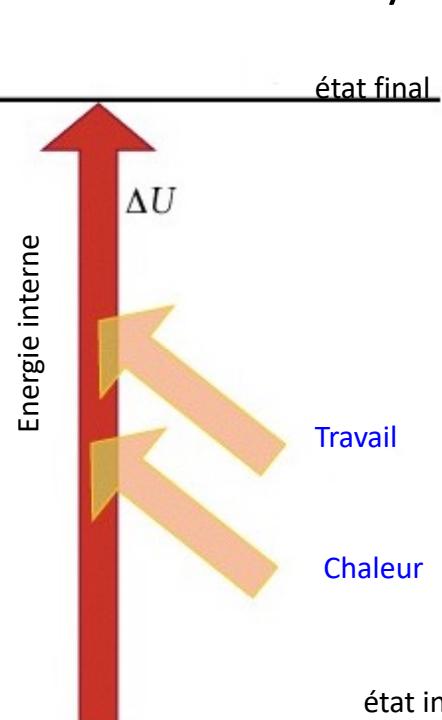
Durant une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni.

$$\Delta U = W + Q$$

variation
d'énergie interne
du système

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

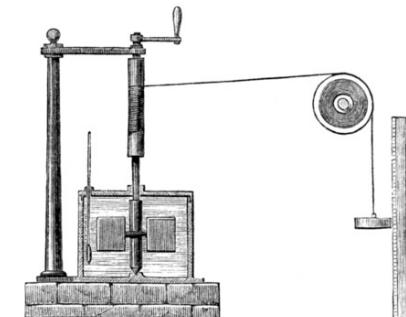
énergie fournie **au système**
sous forme de **travail**



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

Convention (signes):

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



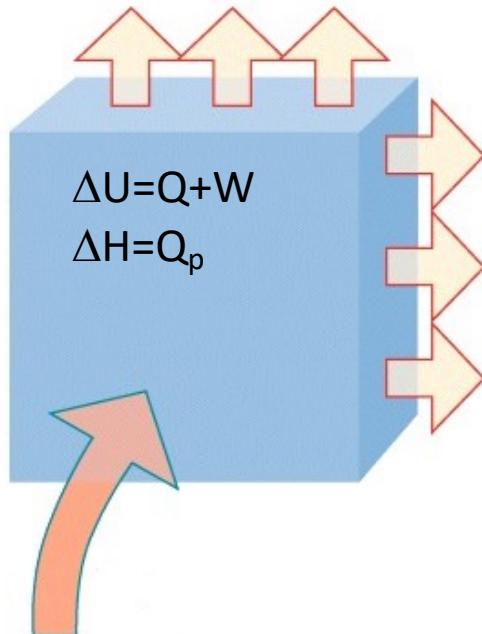
Appareil pour mesurer la quantité de chaleur associée à un travail mécanique

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)

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

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

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

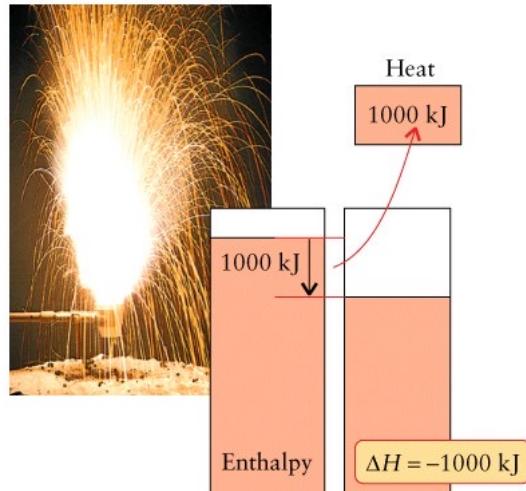
La variation d'enthalpie du système ΔH est égale à la chaleur Q_p fournie au système, à pression constante.

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 : $\Delta_rH < 0$

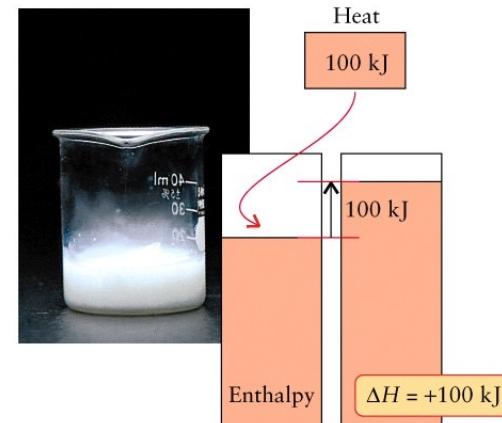
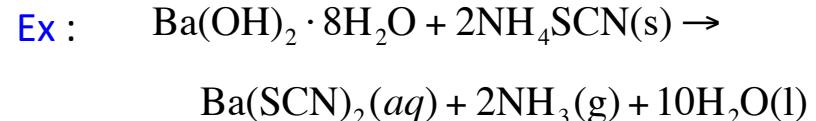
Ex : réaction de la thermite



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

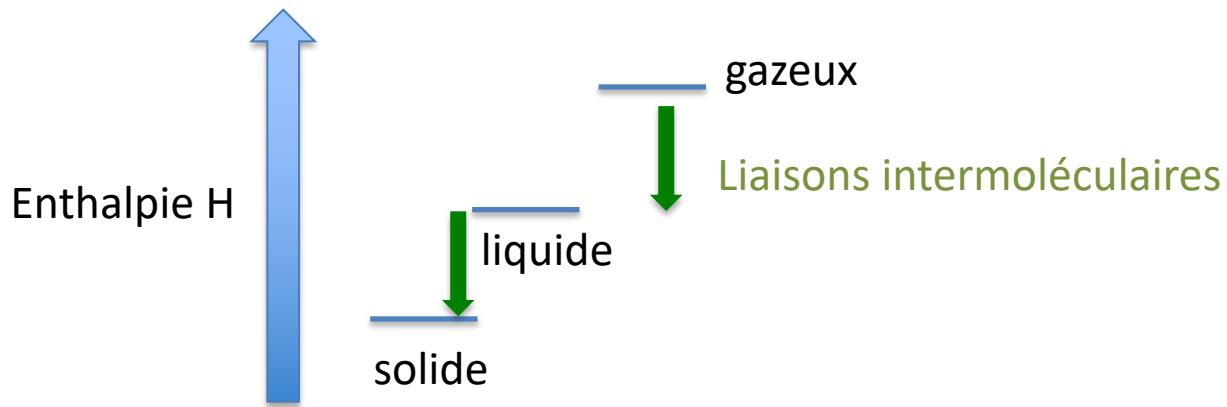
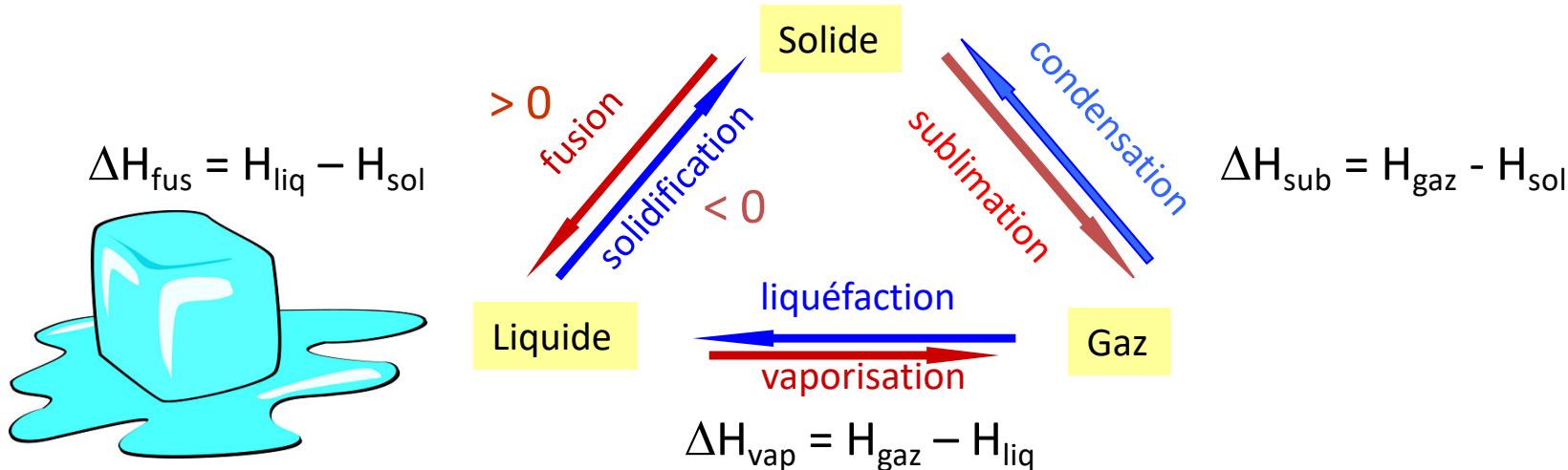
Processus endothermique

- 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 bêcher

Enthalpie des changements d'états



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

Comment calculer l'enthalpie d'une réaction Δ_rH^0 à partir de données thermodynamiques tabulées

Il faut mesurer dans des conditions standardisées (1 bar, 1 mol de substance pure à une température de référence: 298 K): Δ_rH^0

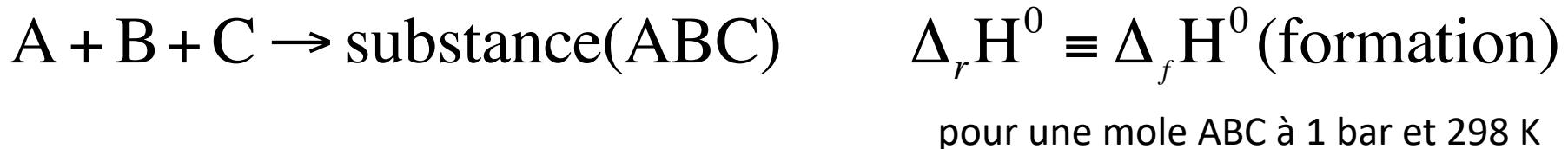
et définir une enthalpie de référence

1. Enthalpies standard de formation
2. Loi de Hess
3. Enthalpies de liaison

Méthode 1: 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)

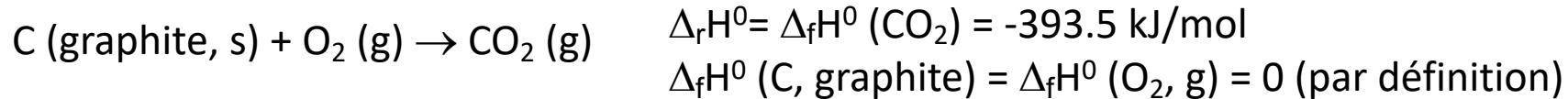


$\Delta_f H^0$ est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.

- Ex :
- $\Delta_f H^0 (N_2(g)) = 0$
 - $\Delta_f H^0 (C(s, \text{graphite})) = 0$
 - $\Delta_f H^0 (C(s, \text{diamant})) = +1.9 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta_f H^0 (C(s, C_{60})) = + 41 \text{ kJ/mol}$

Exemple: Mesure de l'enthalpie de formation de CO₂(g)

On fait la réaction suivante dans un calorimètre:
formation de 1 mol CO₂ (g) à partir des éléments (ici C et O
dans leur état de référence)

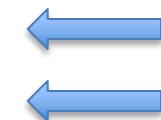


1 mole de carbone (graphite) réagit avec un excès d'oxygène gazeux (O₂) à une pression de 1 bar et une température de 298 K pour produire une mole de CO₂ à une pression de 1 bar et 298 K

Dans ce cas, la pression externe reste égale à 1 bar pendant toute la réaction. Le volume ne change pas mais la température de l'environnement (et du système) augmente pendant la réaction exothermique. Cette variation de température est mesurée dans un calorimètre à pression constante et reliée à l'enthalpie selon la relation $\Delta_r H^0 = C_p \Delta T$

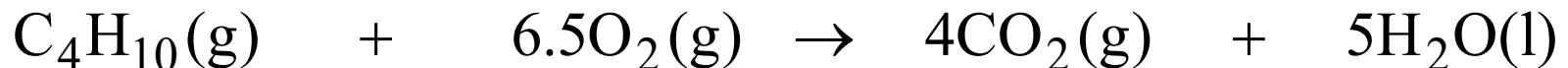
Enthalpies molaires standards (P= 1 bar) de formation à 298 K

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, C_4H_{10} , à 298 K et 1 bar (conditions standard).



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

$$\Delta_r H^0 = 4\Delta_f H^0 [CO_2(g)] + 5\Delta_f H^0 [H_2O(l)] - \Delta_f H^0 [C_4H_{10}(g)]$$

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

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

Méthode 2: Loi de Hess

ΔH^0 : l'enthalpie est une variable d'état et ne dépend que des états initial (i) et final (f)

Donc le changement d'enthalpie d'une réaction est toujours le même, que la réaction se produise en une ou plusieurs étapes

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \dots$$

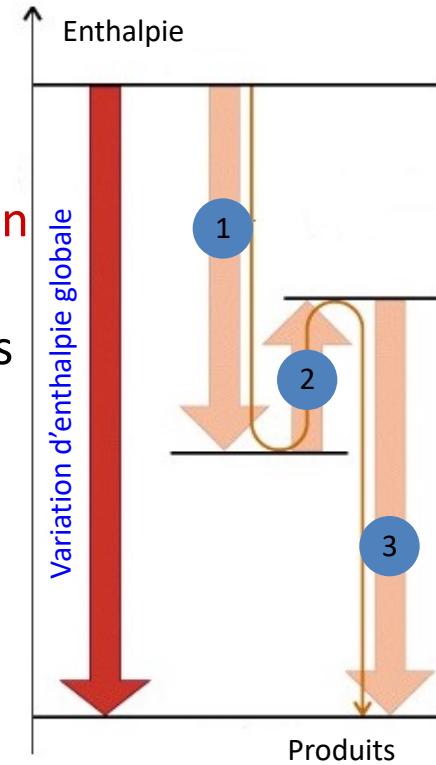
Si la réaction peut être découpée en trois étapes, l'enthalpie de la réaction globale est la **somme des enthalpies de réaction** de ces trois étapes.

Ces étapes n'ont pas nécessairement besoin d'être réalisables au laboratoire.

$$\Delta H \text{ (réaction directe)} = - \Delta H \text{ (réaction inverse)}$$



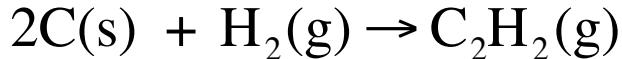
Germain H Hess
1802 - 1850



Calcul de Δ_rH^0 par la loi de Hess

Exemple

Réaction de formation de l'éthyne



Données



La combinaison suivante des réactions 1 à 4 redonne la réaction de formation de l'éthyne.

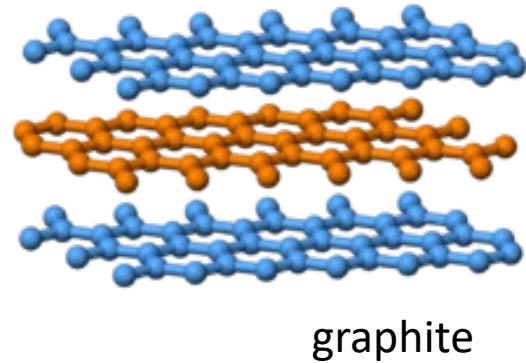
$$(-1 \times (1) + 4 \times (2) + (3) - 2 \times (4)) \div 2$$

Ce qui nous permet de calculer l'enthalpie molaire de réaction de formation de l'éthyne à partir des valeurs de Δ_rH^0 de chaque réaction

$$(-1 \times (-2600) + 4 \times (-393.5) + (-484) - 2 \times (44)) \div 2 = 227 \text{ kJ/mol éthyne}$$

Méthode 3: Calcul de $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies de liaisons: méthode très simple mais moins précise

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



Pour créer du C₂H₂ à partir du C(s) et H₂(g) il faut:

Vaporiser deux moles C(s) -> C(g): +2(717 kJ/mol)

Casser une liaison H-H: +436 kJ/mol

Former une triple liaison C≡C: -812 kJ/mol

Former deux liaisons C-H: 2(-414)kJ/mol

$$\Delta_r H^0 = 230 \text{ kJ/mol}$$

REMARQUE: différence entre la somme des énergies des liaisons à rompre (réactifs)
– somme des énergies des liaisons à faire (produits)

Enthalpie de dissociation de liaison

Liaisons simples [kJ mol⁻¹]

Toujours positive !

	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si
Br	193	285	219	249	366	178		201	264	218	330
C	285	344	328	485	414	228	286	358	264	289	307
Cl	219	328	243	255	432	211	192	206	322	271	400
F	249	485	255	158	567	280	278	191	490	327	597
H	366	414	432	567	436	298	391	463	322	364	323
I	178	228	211	280	299	151		201	184		234
N		286	192	278	391		159	214			
O	201	358	206	191	463	201	214	143	363		466
P	264	264	322	490	322	184		363	198		
S	218	289	271	327	364					266	293
Si	330	307	400	597	323	234		466		293	226

Doubles liaisons [kJ mol⁻¹]

C = C	614
C = N	615
N = N	418
O = O	464
C = O (dans CO)	1080
C = O (dans autres)	724

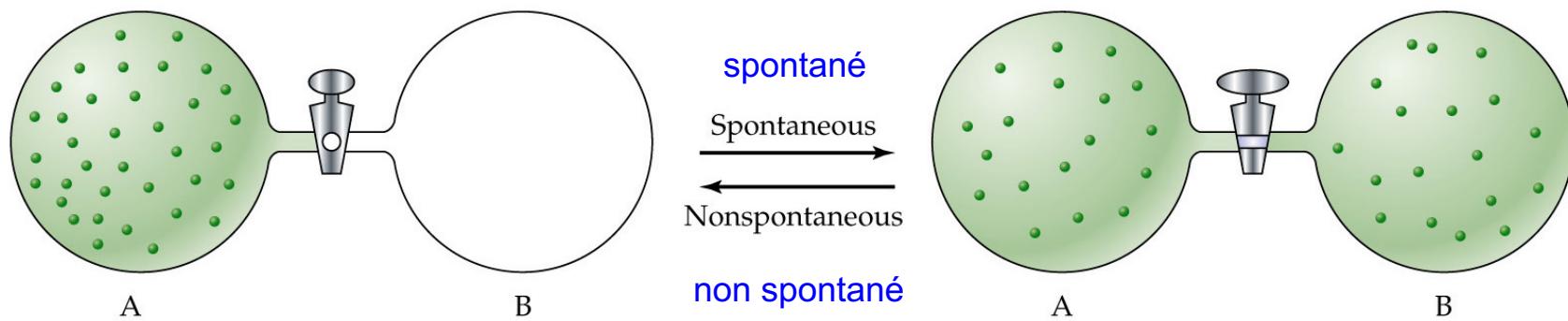
Triples liaisons [kJ mol⁻¹]

C ≡ C	812
C ≡ N	890
N ≡ N	945

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.

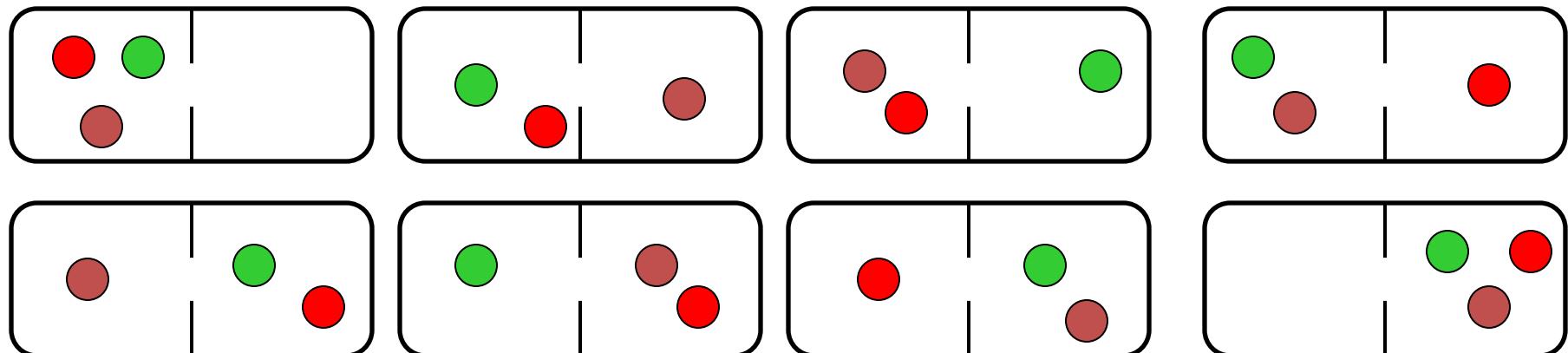
Processus **spontané** : a tendance à se produire sans influence extérieure
Processus **non spontané** : ne se produit que s'il est provoqué

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: $W=1 \Rightarrow S = 0$

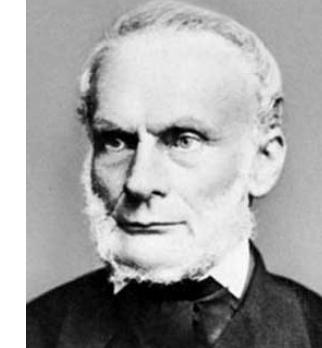
2 molécules à gauche, 1 à droite: $W=3 \Rightarrow S > 0$

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).

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

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

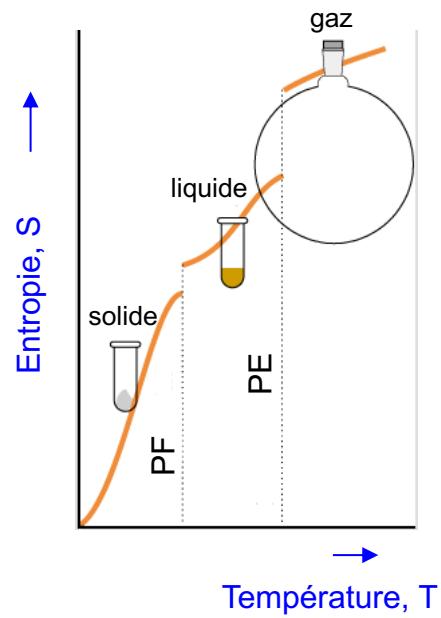
Rudolf Clausius
1822 - 1879

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)



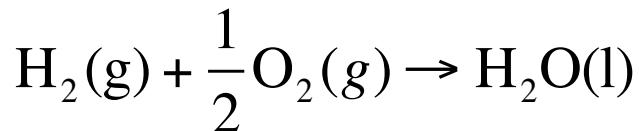
Entropie standard de réaction Δ_rS°

Réactifs (R) → Produits (P)

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

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

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



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

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

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

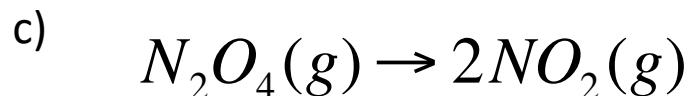
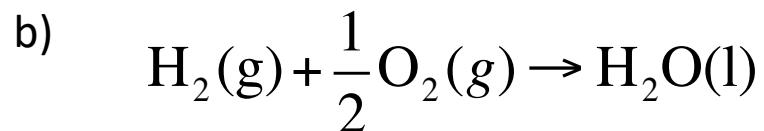
→ Dans une réaction, une variation du nombre de moles gazeuses prédomine, en général, sur toute autre variation d'entropie.

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

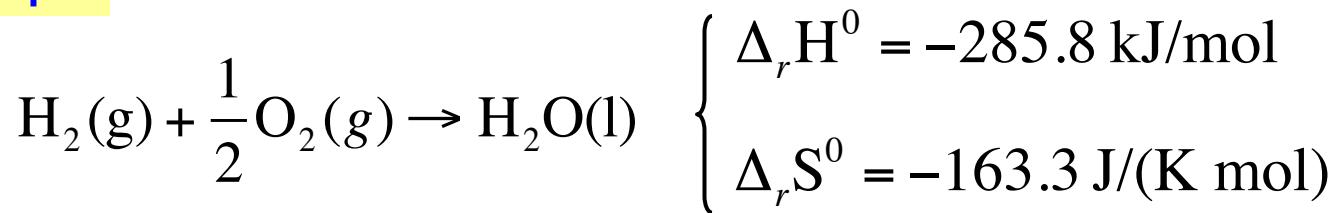
QUESTION

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



Prédiction de la spontanéité d'une réaction

Exemple



$$\Delta\text{S}_{\text{univers}} = \Delta\text{S}_{\text{système}} + \Delta\text{S}_{\text{environnement}} = \Delta\text{S}_r + \frac{Q}{T}$$

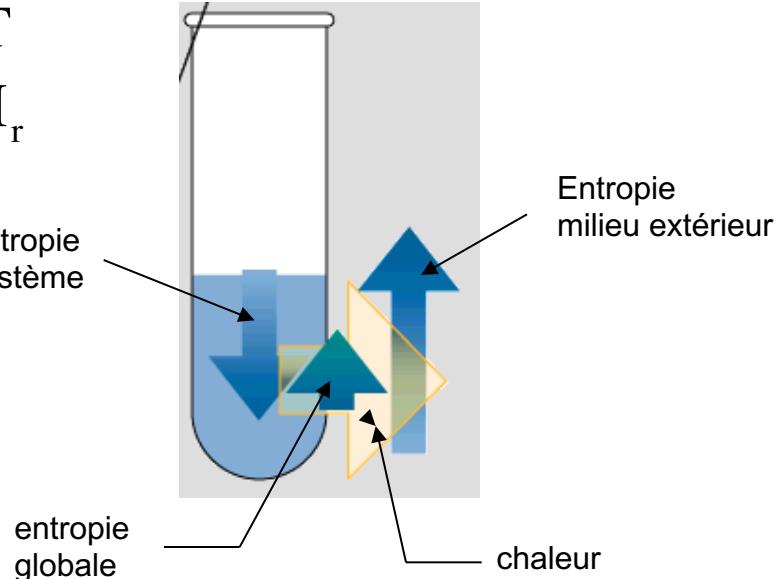
or $Q = \text{chaleur transférée à l'environnement} = -\Delta\text{H}_r$
(pression constante)

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

$$\Delta\text{S}_{\text{univers}} = \Delta\text{S}_r^0 + \frac{-\Delta\text{H}_r^0}{T}$$

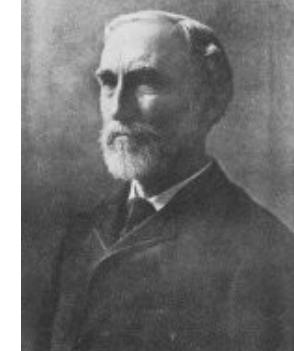
$$\Delta\text{S}_{\text{univers}} = -163.3 \text{ J/(K mol)} + \frac{285.8 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}}$$

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



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

Enthalpie libre (énergie de Gibbs): G



Josiah W Gibbs
1839-1903

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

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

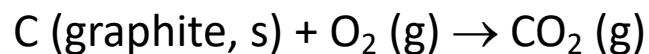


$$\Delta_r G = 0$$

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

Calcul de l'enthalpie libre de formation de CO₂(g)

1 mole de carbone (graphite) réagit avec un excès d'oxygène gazeux (O₂) à une pression de 1 bar et une température de 298 K pour produire une mole de CO₂ à une pression de 1 bar et 298 K



$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0 (\text{CO}_2)$$

car $\Delta_f G^0$ (C, graphite, s) et $\Delta_f G^0$ (O₂, g) = 0 par définition.

On calcule $\Delta_r G^0$ à partir de l'équation suivante

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0 (\text{CO}_2) = -393.51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^0 = S^0 (\text{CO}_2) - S^0 (\text{C}) - S^0 (\text{O}_2) = 2.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = -393.51 - (298 \times 2.86 \times 10^{-3}) = -394.36 \text{ kJ/mol}$$

Remarque:

$\Delta_r G^0$ est une construction et ne se mesure pas directement d'un point de vue thermodynamique avec des mesures de calorimétrie. Comme on le verra plus tard, cette grandeur thermodynamique est cruciale pour les équilibres chimiques. Elle pourra ainsi être mesurée à partir des grandeurs d'équilibre.

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 $\Delta_r S < 0$

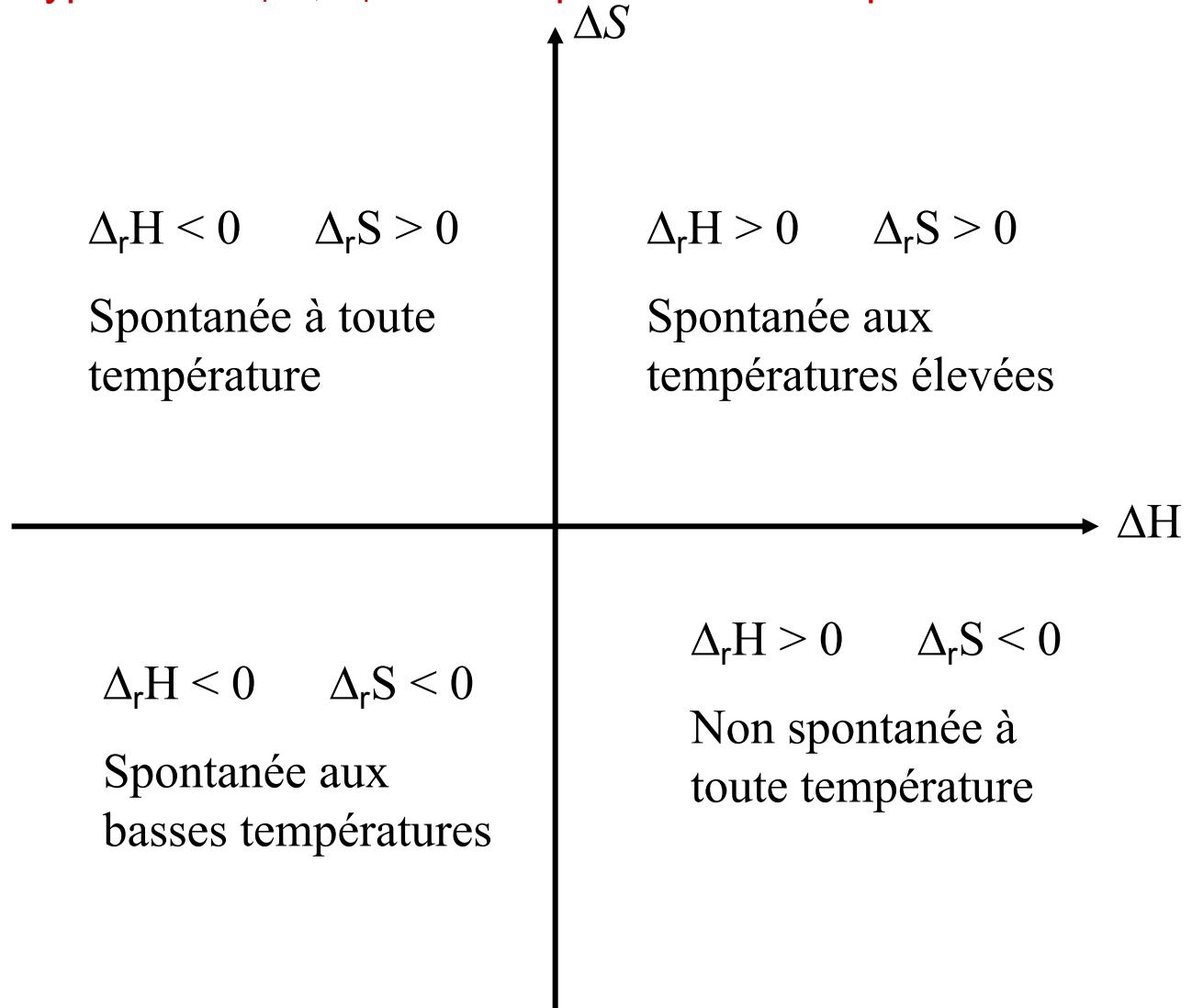
Spontanéité diminue quand la température augmente

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

Spontanée aux basses températures

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

Non spontanée à toute température



Thermodynamique en cuisine - levure chimique



	NaHCO ₃ (s)	Na ₂ CO ₃ (s)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)
Δ _f G ⁰ kJ/mol	-851,0	-1044,4	-228,6	-394,4
Δ _f H ⁰ kJ/mol	-950,8	-1130,7	-241,8	-393,5
S ⁰ J/(K·mol)	101,7	138,8	188,8	213,7

Δ_rG⁰ > 0 non spontanée

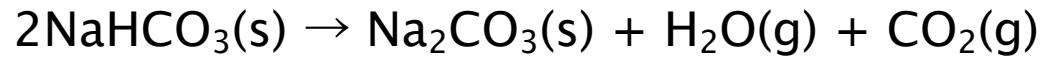
À 298 K

(aux conditions standard)

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= \sum n_P (\Delta H_f^0)_P - \sum n_R (\Delta H_f^0)_R \\ &= -1130,7 - 241,8 - 393,5 - 2(-950,8) = 135,6 \text{ kJ/mol} \quad > 0 \text{ endothermique}\end{aligned}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n_P (S^0)_P - \sum n_R (S^0)_R = 337,9 \text{ J/(K·mol)}$$

Thermodynamique en cuisine



A quelle température la réaction devient-elle spontanée (aux conditions standard) ?

$$\Delta_rG^0 = \Delta_rH^0 - T \Delta_rS^0 = 0$$

$$T = \frac{\Delta_rH^0}{\Delta_rS^0} = \frac{135600 \text{ J/mol}}{337,9 \text{ J/(Kmol)}} = 401,3 \text{ K} = 128,3^\circ\text{C}$$

