

Thermodynamique Thermochimie

Chapitre 3 du
GOLEBIEWSKI – APLINCOURT,
PAES
Chimie Générale

Définitions

Un **système** est la partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude. Le reste s'appelle le **milieu extérieur**

système ouvert : il échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur

système fermé : il échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur. Il n'échange pas de matière.

système isolé : il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

Une transformation est dite **adiabatique**



lorsqu'elle évolue en l'absence de tout transfert de chaleur avec l'extérieur

Conventions, unités

le système compte l'énergie de façon **positive** lorsqu'il la **reçoit**, ***négative*** quand il la ***cède***.

Variable d'état : caractéristique d'un état du système. La masse m , le volume V , les quantités de matière n_i , la température T et la pression P sont des exemples de variables d'état

Équation d'état : relation qui relie des variables d'état

$$P.V = n.R.T$$

Variables d'état

Variable intensive : indépendante de la quantité globale de matière du système (pression P , température T , masse volumique ρ)

Variable extensive : proportionnelle à la quantité globale de matière du système (masse m , volume V , nb de mole)

Unités :

Température : Kelvin, K. $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

Volume : m^3

Pression : bar

 Quantité de matière : mol

Fonction d'état

Déf : grandeur extensive qui ne dépend que des variables d'état.

Sa variation, notée ΔX , ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système : $\Delta \mathbf{X} = \mathbf{X}_{\text{final}} - \mathbf{X}_{\text{initial}}$

elle ne dépend pas du « chemin suivi » pour passer de l'état initial à l'état final

Transformations

transformations adiabatiques : transformations sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

transformations isothermes : transformations à T constante.

transformations isobares : transformations à P constante.

transformations isochores : transformations à V constant.

Etat standard

Def : il existe parmi les différents états possibles de la matière, un état « de référence » appelé **état standard**

Pression standard, notée P_0 .

Conventionnellement fixée à : $P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} \sim 1 \text{ atm}$

État standard d'un constituant : état physique de ce corps à la pression standard P_0 et à la température T considérée

Etat standard

Nature du constituant	État standard du constituant
Constituant gazeux	gaz parfait associé (de même formule chimique) pur sous la pression standard P^0
Composé pur liquide ou solide	Liquide ou solide pur sous la pression standard P^0
Composé en solution liquide ou solide jouant le rôle de solvant	Liquide ou solide pur sous la pression standard P^0
Composé en solution liquide ou solide jouant le rôle de soluté	État hypothétique, sous la pression standard P^0 , dans lequel le soluté est la seule espèce en solution. Les interactions entre les particules de soluté sont nulles (comme à dilution infinie)

État standard de référence



Pour un même composé, il est possible de définir plusieurs états standard à une même température T (eau vapeur à 298 K, eau liquide à 298 K, eau solide à 298 K).

L'un d'entre eux est appelé **état standard de référence**

A 398 K (125°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$

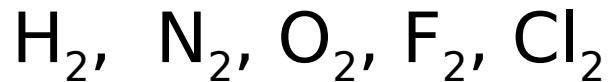
A 298 K (25°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

A 268 K (-5°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$



Exemples

Pour les éléments, autres que les gaz rares, **l'état standard de référence de l'élément correspondant est le gaz parfait diatomique** sous 1 bar, quelle que soit la température.



Pour le carbone, l'état standard de référence est le carbone graphite C(s) à toute température, sous 1 bar.

Le premier principe de la thermodynamique



L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite

On définit une grandeur extensive appelée énergie interne U telle que :

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q$$

ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système : ΔU est égale à la somme des quantités de chaleur Q et de travail W échangées entre le système et le milieu extérieur,

L'énergie interne, le travail et la chaleur sont exprimés généralement en **Joule (J)** (calorie (1 cal = 4,18 J))



1^{er} principe : transformation à Vcst.



le travail des forces de pression est nul : $W = -P.dV = 0$

Le système n'échange donc de l'énergie que sous forme de chaleur, notée Q_v

$$\Rightarrow \quad \mathbf{U = Q_v}$$

1^{er} principe : transformation à P cste



On définit une grandeur d'état, notée H (enthalpie)

$$H = U + PV$$

A pression constante, on peut remarquer que $H = Q_P$

Lors d'une transformation de i vers f, on note :

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV)$$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ Ou encore $\Delta H = \Delta U + R T \cdot \Delta n_{\text{gaz}}$

Avec constituants gazeux :

Échange de chaleur

un corps qui subit une variation de température ΔT , sans changer de phase, perd ou reçoit une quantité de chaleur proportionnelle à sa masse m et à la variation de température

$$\text{A P cste} : : Q_P = m \cdot c_P \cdot \Delta T = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

C_P : capacité calorifique molaire, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

c_P : capacité calorifique massique, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\text{A V cst} : Q_V = m \cdot c_V \cdot \Delta T = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

C_p et C_v

Def : quantités de chaleur nécessaires à apporter à un 1 kg (ou 1 mole) d'un corps pur à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de 1 K

gaz parfait

$$\Delta H = n.C_p.\Delta T$$

$$\Delta U = n.C_v.\Delta T$$

Pour une phase condensée (Liq., sol.)



$$\Delta H = \Delta U = n.C.\Delta T$$

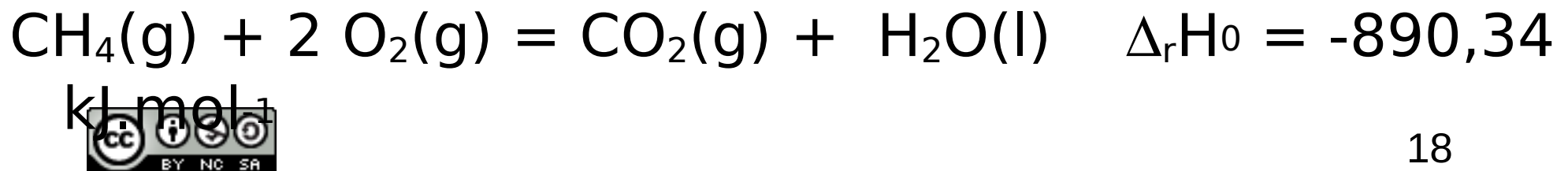
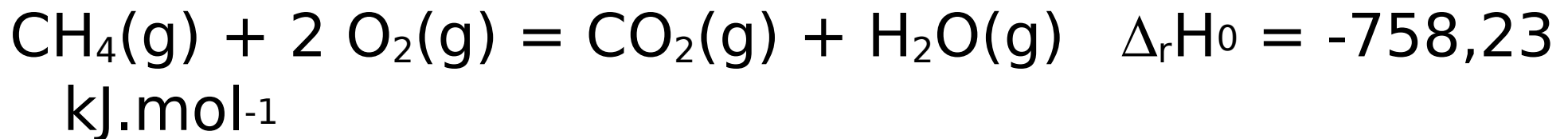
Ici, $C_p = C_v$. On parle juste de capacité calorifique molaire C

Thermochimie

Grandeur standard de réaction

Pour pouvoir comparer des données thermodynamiques entre elles, on se ramène à un état standard, où la pression est fixée à 1 bar.
on parle de grandeurs standard de réaction, notées $\Delta_r Z^0$

Elles sont exprimées en J.mol^{-1} . Elles correspondent à une réaction d'équation donnée où les espèces sont dans un état physique donné. Exemple à 298 K :



Chaleur de réaction isotherme

Def : quantité de chaleur reçue ou cédée par un système au cours d'une réaction à une température T

Si $\Delta_r H^0 > 0$, réaction **endothermique**. absorbe de la chaleur.
 $\text{CO}_2(\text{g}) + 394 \text{ kJ} \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 242 \text{ kJ}$
 Si $\Delta_r H^0 < 0$, réaction **exothermique**. cède de la chaleur.

Si  $\Delta_r H^0 = 0$, réaction **athermique**. n'échange pas de chaleur.

Loi de Kirschhoff

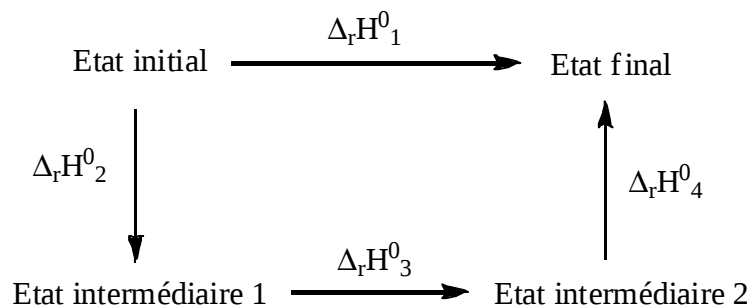
Permet de déterminer la valeur d'une grandeur standard de réaction à n'importe quelle T, en connaissant sa valeur à une autre T.

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0 \cdot dT$$

Loi de Hess

Pour déterminer une grandeur inconnue pour une réaction étudiée, on établit un cycle thermodynamique.

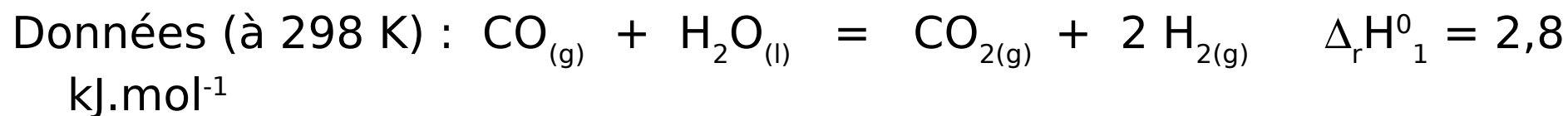
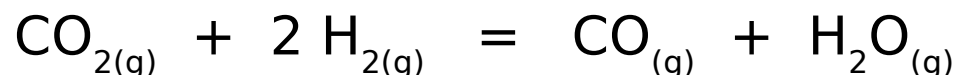
Pour aller de l'état initial à l'état final, on peut envisager un chemin passant par deux états intermédiaires. Pour ce chemin les enthalpies standard de réaction sont connues.



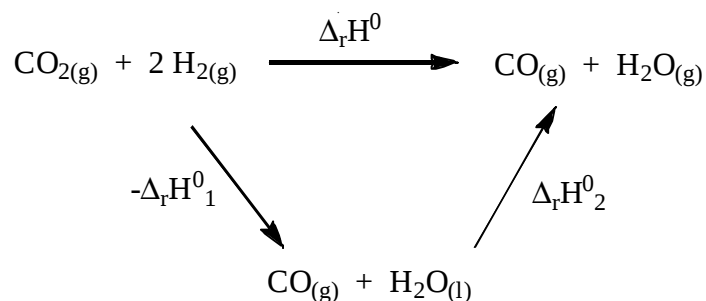
$$\Delta_r H^0_1 = \Delta_r H^0_2 + \Delta_r H^0_3 + \Delta_r H^0_4$$

Exemple du cycle de Hess

Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction suivante à 298 K :



43,7 kJ.mol^{-1}



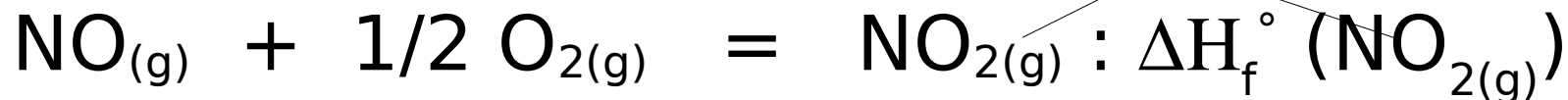
$$\Delta_r H^0 = -\Delta_r H^0_1 + \Delta_r H^0_2 = -2,8 + 43,7$$

A.N. : $\Delta_r H^0 = 40,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation



Def : une mole d'une espèce, dans son état standard, est formée à partir des **corps simples** correspondants aux éléments qui la constituent; chacun des corps simples devant se trouver **dans son état standard de référence** à la température T



l'enthalpie standard de formation d'un corps simple correspondant à l'état standard de référence de l'élément (H_2 , O_2 , $\text{C}_{(\text{s})}$) est nulle



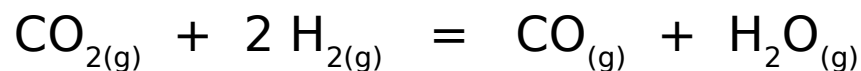
- $\Delta_f H^\circ_{298}, \text{SO}_2 (\text{g})$
 - correspond à la réaction $\text{S} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g})$
-
- $\Delta_f H^\circ_{298}, \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
 - correspond à la réaction $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
-
- $\Delta_f H^\circ_{298}, \text{O}_2 (\text{g})$
 - correspond à la réaction $\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g})$ pour laquelle $\Delta_r H^\circ = 0$;

l'enthalpie de formation des corps simples est nulle !

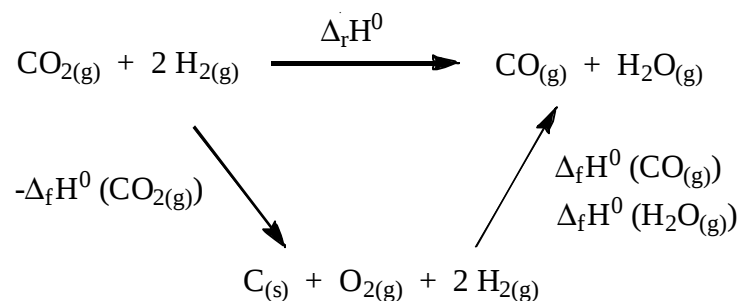
- $\Delta_f H^\circ_{298}, O(g)$
- correspond à la réaction $\frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow O(g)$
 - Ici, la variation d'enthalpie n'est pas nulle.

Exemple Hess / ΔH_f

Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction suivante à 298 K :



Données (à 298 K) : ΔH_f° (kJ.mol⁻¹) : $\text{H}_2\text{O}_{(g)} : -241,8$ $\text{CO}_{(g)} : -110,5$ $\text{CO}_{2(g)} : -393,2$



$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) + \Delta_f H^0(\text{CO}_{(g)}) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 393,2 - 241,8 - 110,5$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^0 = 40,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Généralisation de l'utilisation des ΔH_f°

- De manière générale, on peut écrire ttes les réactions à partir des Δh_f° .

avec $v_i < 0$ pour les réactifs et $v_i > 0$ pour les produits.

$$\Delta_r H^0 = \sum_i v_i \cdot \Delta_f H_i^0$$

Énergie de liaison

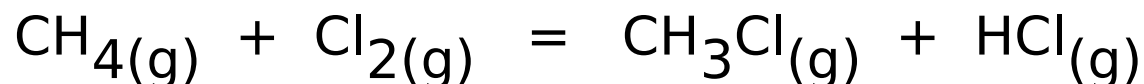
Par convention, l'énergie de liaison d'une molécule diatomique AB, notée D_{A-B} , correspond à la variation d'énergie interne standard qui accompagne la réaction au cours de laquelle **une mole de AB à l'état gazeux est dissociée, à 0 K, en deux radicaux à l'état gazeux** selon :

$$A-B(g) = A^{\bullet}(g) + B^{\bullet}(g)$$

on considère que : $D_{A-B} \approx \Delta_r H^0 (T)$

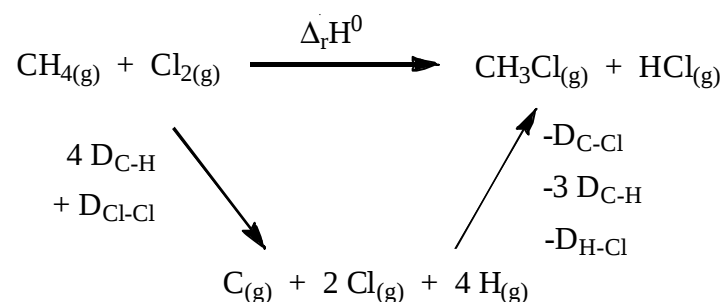
exemple

Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction suivante à 298 K :



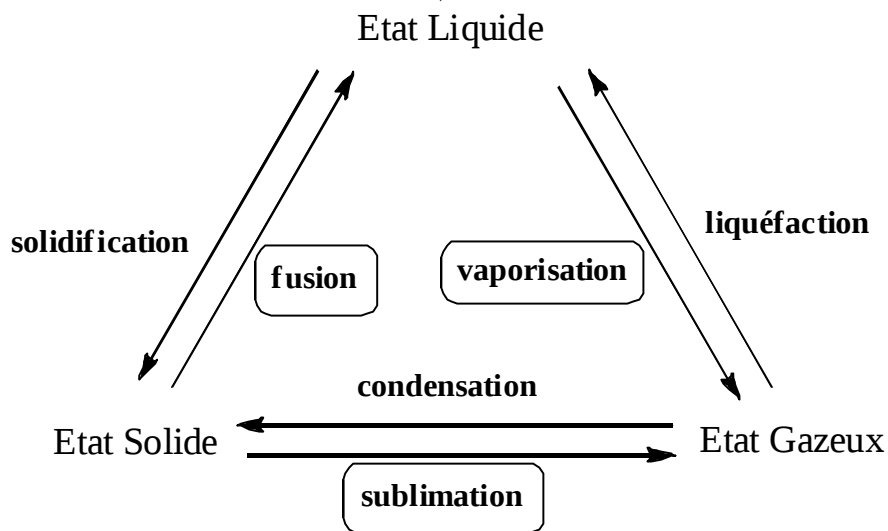
Données (à 298 K) : Énergies de liaison (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$D_{\text{C-Cl}} : 327,2 \quad D_{\text{C-H}} : 425,1 \quad D_{\text{Cl-Cl}} : 239,7 \quad D_{\text{H-Cl}} : 428,0$$



$$\Delta_r H^0 = D_{\text{C-H}} + D_{\text{Cl-Cl}} - D_{\text{C-Cl}} - D_{\text{H-Cl}} = 425,1 + 239,7 - 327,2 - 428,0$$

Les changements d'état



Type de changement d'état	Enthalpies standard de changement d'état
Solide = Liquide	$\Delta_{\text{fus}} H^0 = L_F$ enthalpie molaire standard de fusion (ou chaleur latente molaire de fusion)
Liquide = Gaz	$\Delta_{\text{vap}} H^0 = L_V$ enthalpie molaire standard de vaporisation (ou chaleur latente molaire de vaporisation)
Solide = Gaz	$\Delta_{\text{sub}} H^0 = L_S$ enthalpie molaire standard de sublimation (ou chaleur latente molaire de sublimation)

Le second principe de la thermodynamique



- Le 1er principe ne nous indique pas si la réaction étudiée est spontanée ou non
 - Le second principe se base sur une nouvelle fonction d'état extensive, l'**entropie S**
 - Lors d'une transformation de A vers B
- si δQ_{rev} représente la quantité de chaleur dégagée au cours de la transformation réversible à la température T.

$$\Delta S_{\text{rev}} = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

- L'entropie est reliée à la notion d'ordre.
- Un système aura tendance à disperser son énergie de façon désordonnée dans le milieu extérieur sous forme d'agitation thermique.
- Pour un système isolé ($\delta Q = 0$) qui évolue réversiblement : $\Delta S = 0$
- Un système isolé qui évolue de manière irréversible voit son entropie augmenter. Ainsi l'entropie de l'univers augmente continuellement !

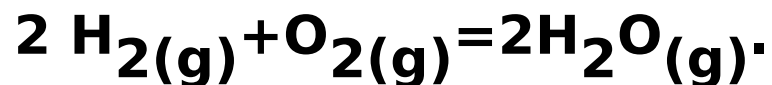
conséquences

dans le cas des systèmes isolés :

- $\Delta S > 0$ la transformation est spontanée,
- $\Delta S = 0$ le système est en équilibre

exemple

Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction suivante à 298 K :



Données (à 298 K) : Entropies molaires standard ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :

$$\text{H}_2(\text{g}) : 130,6 \quad \text{O}_2(\text{g}) : 205,0 \quad \text{H}_2\text{O}(\text{g}) : 188,7$$

Appliquons la formule établie ci-dessus :

$$\Delta_r S^0 = 2 S^0 (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - S^0 (\text{O}_2(\text{g})) - 2 S^0 (\text{H}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r S^0 = (2 * 188,7) - 205,0 - (2 * 130,6)$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r S^0 = -88,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Extension, l'enthalpie libre G .

- On définit une nouvelle fonction d'état extensive : l'**enthalpie libre G** dans le cas d'une transformation à P et T constants
 - $G = H - TS$
- l'**énergie libre F** dans le cas d'une transformation à T et V constants.
 - $F = U - TS$

Évolution spontanée

la condition d'évolution spontanée d'un système, à P et T constantes est $\Delta G < 0$.

On peut définir une enthalpie libre molaire de réaction (exactement comme l'enthalpie) : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$

On peut appliquer la loi de Hess pour l'enthalpie libre :

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \Delta_r G_i^0$$

■ le critère d'évolution d'une réaction est $\Delta_r G^0 < 0$.

■ Lorsque la réaction n'évolue plus alors $\Delta_r G^0 = 0$.