

THERMODYNAMIQUE



Reviens et Dauphine LB

PLAN

I) Système thermodynamique

II) Description d'un système

- A. Variables d'état
- B. Fonctions d'état
- C. Transformations
- D. Nature des réactions chimiques

III) Etat standard

IV) Premier principe thermodynamique

- A. Energie interne
- B. Enthalpie
- C. Capacité calorifique molaire/massique
- D. Grandeur standard de réaction
- E. Loi de Kirchhoff et loi de Hess
- F. Enthalpie standard de formation
- G. Energie de liaison
- H. Enthalpie standard de changement de phase

V) Second principe thermodynamique

- A. Entropie
- B. Enthalpie libre
- C. Energie libre

VI) Entraînement-QCM

Les unités:

- **Température:** en Kelvin (K) $\rightarrow T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$
- **Volume:** en m^3 ($1 m^3 = 1000L$)
- **Pression:** en bar ($1 bar = 10^5 Pa$)
- **Quantité de matière:** en mole (n)
- **Energie :** en joule (J) ($1 cal = 4,18 J$)

I) Système thermodynamique

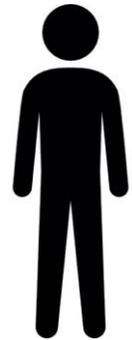
Système = Partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude thermodynamique.

→ Ce qui n'appartient pas au système = milieu extérieur

❖ **Ouvert** = échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur

❖ **Fermé** = échanges d'énergie avec l'extérieur

❖ **Isolé** = Aucun échange de matière ni d'énergie



Un système compte l'énergie de façon:

→ **POSITIVE** quand il la **reçoit**

→ **NEGATIVE** quand il la **cède**

II) Description d'un système

A) Variable d'état

- 👉 **Variable d'état** : **Grandeurs thermodynamiques** pouvant fluctuer, elles sont **mesurables** et **caractéristiques** d'un état du système.
- ✌ **Variable extensive**: **proportionnelle** à la quantité globale de matière du système.
- ✌ **Variable intensive**: **indépendante** de la quantité globale de matière du système.

👉 **Equation d'état:** relie ces variables

Ex: Loi des gaz parfaits → **$P.V=n.R.T$**

$P \rightarrow Pa$

$V \rightarrow m^3$

$n \rightarrow mol$

$R \rightarrow$ Constante des gaz parfaits = $8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$

$T \rightarrow K$

B) Fonction d'état

- Grandeur extensive, ne dépend que des **variables d'état**
- Sa variation ΔX ne dépend que de l'état initial et l'état final du système :

$$\text{👉 } \Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$$

→ 4 fonctions d'état :

- 👉 L'énergie interne (U)
- 👉 L'enthalpie (H)
- 👉 L'entropie (S)
- 👉 L'enthalpie libre (G)

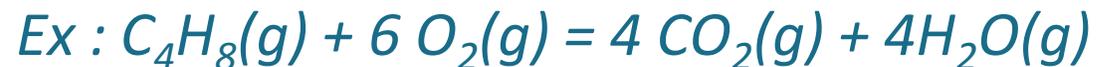
C) Transformations

- ❖ Transformation adiabatique : transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- ❖ Transformation isotherme : transformation à température constante.
- ❖ Transformation isobare : transformation à pression constante.
- ❖ Transformation isochore : transformation à volume constant.

D) Nature des réactions chimiques

☠ **Réaction de synthèse** : Formation d'une espèce à partir de réactifs quelconques ou de corps purs simple. *Ex : $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$*

☠ **Réaction de combustion** : Un hydrocarbure se décompose en eau et en dioxyde de carbone.



☠ **Réaction de dissociation** : Dissociation d'une espèce chimique par rupture d'une ou plusieurs liaisons. *Ex : $Cl_2(g) = 2 Cl \cdot (g)$*

☠ **Réaction de mise en solution** : Le solvant se réarrange autour du soluté afin de minimiser énergie totale du système.

III) Etat standard

- 👉 **Pression standard** : $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg} = 0,9872 \text{ atm} \sim 1 \text{ atm}$
- 👉 **Etat standard** : L'état physique du constituant à P^0 et à la température T considérée en °C ou °K. → ΔX^0
- 👉 **Etat standard de référence**: Etat le plus stable d'un corps à une température T et à la pression P^0 .
- 💣 *Il existe plusieurs états standards à une température T considérée mais **UN SEUL état standard de référence.***

→ Règles particulières:

- Les éléments autres que les gaz rares : L'état standard de référence est le **gaz parfait diatomique** sous 1 bar et à n'importe quelle température.



- Pour le carbone: c'est le **carbone graphite C(s)** à toutes les températures.
- Pour le brome: c'est le **dibrome liquide $Br_{2(l)}$** à toutes les températures.
- Pour l'iode: c'est le **crystal d'iode $I_{2(s)}$** , à toutes les températures.

IV) Premier principe en thermodynamique

La quantité d'énergie dans l'univers est constante,

 ***L'énergie se conserve, elle n'est ni créée, ni détruite.***

A) Energie interne U

- C'est la somme des **quantités de chaleur** et de **travail** échangés entre le système et le milieu extérieur.

$$\Delta U = U_{final} - U_{initial} = W + Q = -P.\Delta V + Q$$

- En Joules (J)
- Réaction isochore : $\Delta U = Q_v$

B) Enthalpie (H)

- Réactions isobares
- $H = U + PV$
- $\Delta H = Q_p$

Démo:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{final} - H_{initial} \\ &= U_{final} - U_{initial} + P.V_{final} - P.V_{initial} \\ &= \Delta U + P.\Delta V \\ &= -P.\Delta V + Q + P.\Delta V \\ &= Q\end{aligned}$$

- Pour une réaction isotherme et avec des gaz considérés comme parfaits :

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{gaz}$$

C) Capacité calorifique molaire et massique

☞ Quantité de chaleur à apporter à 1 mole (1kg) d'un corps pur à P constante ou V constant pour augmenter sa température de 1 °K.

☞ Cas du gaz parfait: $\Delta H = Q_p = n.C_p.\Delta T$ $\Delta U = Q_v = n.C_v.\Delta T$

☞ Pour les phases condensées : $\Delta H = \Delta U = n.C.\Delta T$

$C_p \rightarrow J.mol^{-1}.K^{-1}$

D) Grandeur standard de réaction

- Comparer les données thermodynamiques
- notée $\rightarrow \Delta_r Z^0$ en $J.mol^{-1}$
- Réaction d'équation donnée où les espèces sont dans un état physique donné.

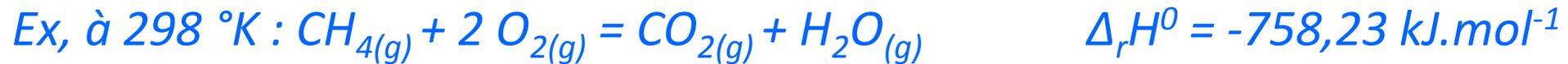
👉 L'enthalpie standard de réaction est égale à la **quantité de chaleur** échangée lors d'une réaction à T et P constantes.

$$Q_{RP} = \Delta_r H^0$$

- $\Delta_r H^0 > 0$: réaction endothermique, elle absorbe de la chaleur.
- $\Delta_r H^0 < 0$: réaction exothermique, elle cède de la chaleur.
- $\Delta_r H^0 = 0$: réaction athermique, elle n'échange pas de chaleur.

Enthalpie et énergie interne standard de réaction:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + R.T.\sum \nu \text{ (gaz)}$$



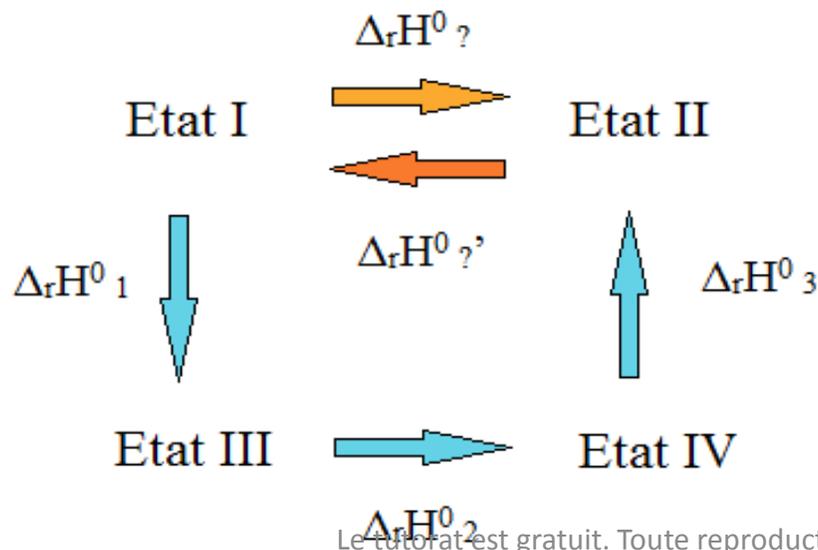
→ $\Delta_r H^0$ est négatif donc la réaction est exothermique et cède de la chaleur.

E) Loi de Kirchhoff et loi de Hess

Loi de Hess:

Déterminer l'enthalpie standard de réaction

$\Delta_r H^0$ est indépendante du chemin suivi, donc pour aller de l'état initial à l'état final on peut établir un **cycle thermodynamique**.



$$\underline{\Delta_r H^0? = \Delta_r H^0_1 + \Delta_r H^0_2 + \Delta_r H^0_3}$$

$$- \Delta_r H^0_3 = \Delta_r H^0_2'$$



Loi de Kirchhoff:

Les grandeurs standards de réaction $\rightarrow T=298\text{K}$

\rightarrow *Déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une température T2 quelconque, connaissant sa valeur à une température T1*

$$\Delta_r H^0(T2) = \Delta_r H^0(T1) + \Delta T. (\sum \nu. Cp_{finaux} - \sum \nu. Cp_{initiaux})$$

\rightarrow *Cette loi de Kirchhoff est également applicable à l'entropie S*

F) Enthalpie standard de formation d'une espèce chimique

- C'est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole d'une espèce chimique dans son **état standard** à partir des **corps purs simples** des éléments la constituant dans leurs **états standards de référence** à la température T.



- Toute réaction peut être écrite comme une combinaison linéaire des réactions de formation de chacune des espèces:

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0$$

→ $\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{initiaux}}$ Car $\nu > 0$ pour les produits et $\nu < 0$ pour les réactifs



$\Delta_f H^0$: $\text{SO}_{2(g)} = -300$; $\text{O}_{2(g)} = 0$; $\text{SO}_{3(g)} = -400$

$\Delta_r H^0 = 2 \times (-400) - (0 + 2 \times (-300)) = -800 - (-600) = -800 + 600 = -200$

$\Delta_r H^0 = -200 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- $\Delta_f H^0$ d'un **corps pur simple** dans son état standard de référence est **nulle**.

Ex: $\Delta_f H^0 (\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

G) Energie de liaison

→ L'énergie de liaison d'une molécule diatomique AB, notée D_{A-B} , est la variation d'énergie interne standard de la réaction de **dissociation d'une mole de AB gazeux**, à 0 K, en deux radicaux A et B gazeux:

$$D_{a-b} = \Delta_r U^0(0\text{ K}) \sim \Delta_r H^0(T)$$



L'énergie de liaison:

- Toujours positive, c'est l'énergie nécessaire pour casser une liaison
- kJ.mol⁻¹.

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu \cdot EI_{\text{corps initiaux}} - \sum \nu \cdot EI_{\text{corps finaux}}$$

Attention: INITIAUX – FINAUX ici

H) Enthalpie standard de changement de phase

→ Selon la P et T, un corps peut se trouver sous différentes phase :

SOLIDE



LIQUIDE

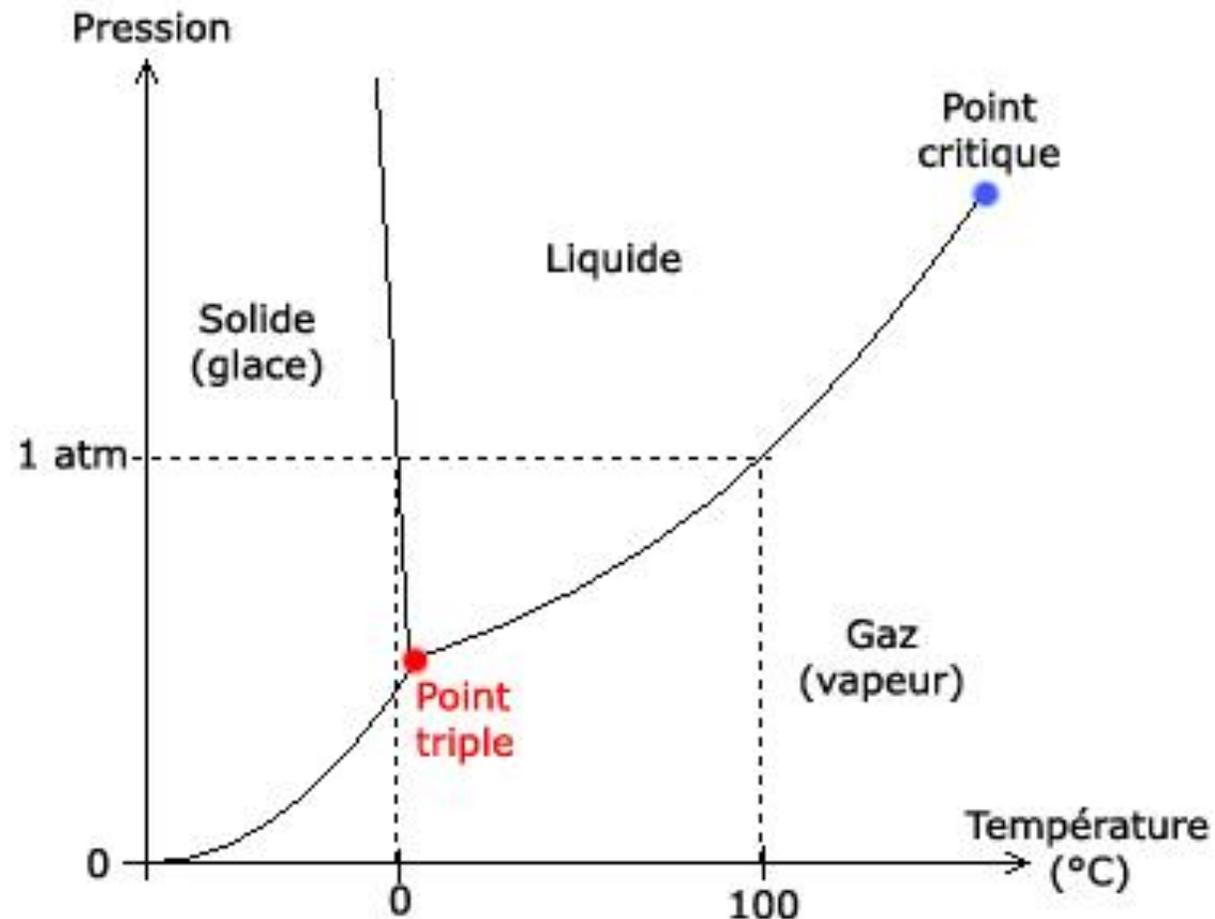


GAZEUX

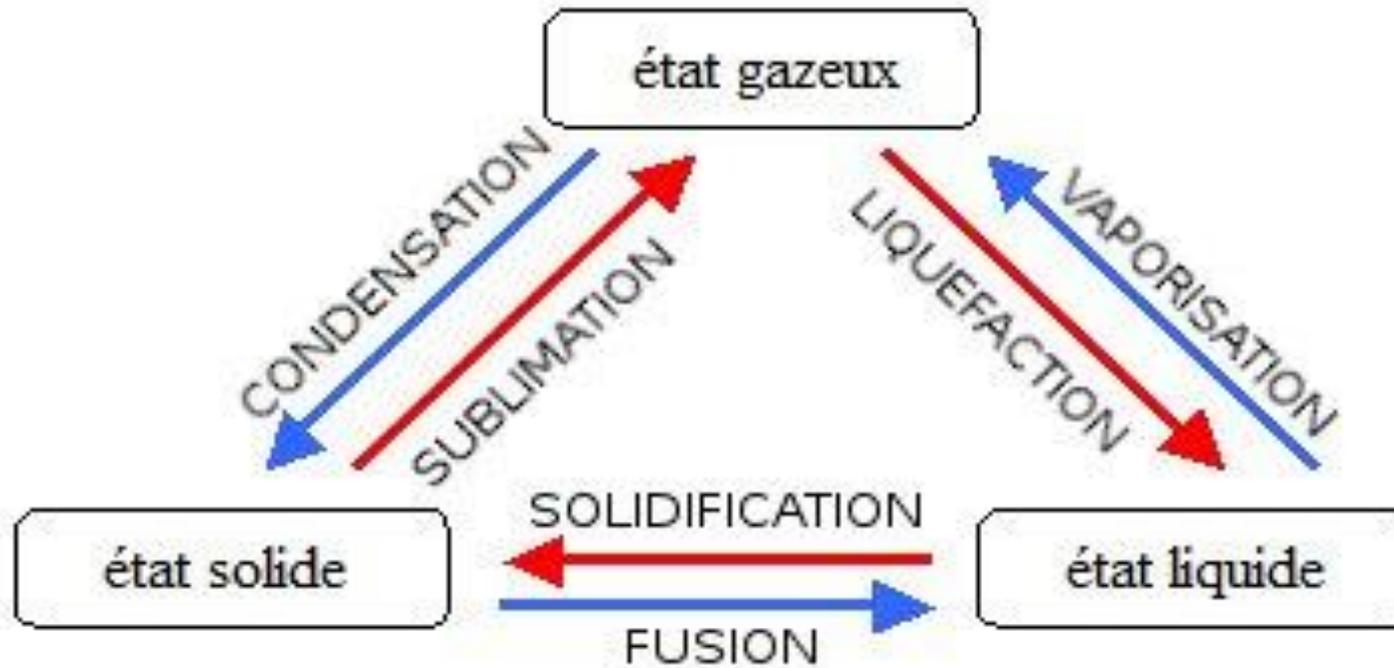


Dans le cas de l'eau, le **point triple** est le point où les trois états coexistent à l'équilibre.

→ Il se situe à une pression de **6,11 mbar** et une température de **273,16 K**.



Les changements d'état:



Les **enthalpies standards de changement d'état** ne dépendent que de la température.

Il y en a trois différentes :

- Solide=liquide $\rightarrow \Delta_{\text{fus}}H^0 = L_F$ Enthalpie molaire standard de **fusion**
- Liquide=gaz $\rightarrow \Delta_{\text{vap}}H^0 = L_V$ Enthalpie molaire standard de **vaporisation**
- Solide=gaz $\rightarrow \Delta_{\text{sub}}H^0 = L_S$ Enthalpie molaire standard de **sublimation**

V) Second principe en thermodynamique

A) L'entropie (S)

- C'est un principe d'évolution, réaction **spontanée ou non**
- Fonction d'état extensive : **l'entropie S**
- Notion **d'ordre microscopique**, plus l'entropie augmente, plus le désordre microscopique augmente

Augmentation de l'entropie quand:

✌ Augmentation de la température

✌ Fusion et vaporisation

✌ Augmentation du volume d'un système

✌ Dilution d'une solution

✌ Dissolution d'un solide

✌ Transformation augmentant le nombre de moles gazeuses

$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$$

Propriétés :

Pour des systèmes isolés :

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

→ L'univers étant un système isolé, son entropie augmente donc continuellement

→ Loi de Hess : $\Delta S_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta S^0_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot \Delta S^0_{\text{initiaux}}$

B) L'enthalpie libre (G)

❖ P et T constantes

$$G = H - TS$$

❖ Transformations spontanées → le plus souvent à P constante:

$$\Delta G = Q - T \cdot \Delta S$$

Remarque:

L'énergie libre (F):

→ transformation à T et V constants

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

Enthalpie libre molaire standard de réaction:

❖ Enthalpie libre molaire standard de réaction:

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

❖ Loi de Hess: $\Delta_r G^0 = \sum v. \Delta_f G^0$

Evolution spontanée :

Soit la réaction : $A+B \leftrightarrow C+D$

- $\Delta_r G^0 < 0$: la transformation est spontanée, **exergonique** dans le sens de formation C+D.
- $\Delta_r G^0 > 0$: la transformation est **endergonique**, elle est non spontanée dans le sens C+D.
- $\Delta_r G^0 = 0$: La transformation est à **l'équilibre**, elle n'évolue pas.

VI) Entraînement - QCMs



Soit une réaction avec les caractéristiques suivantes :

- $\Delta_r H^0 = 342 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_r S^0 = 127 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $C_p(\text{CH}_4) = 250 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 320 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_p(\text{CO}) = 450 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2) = 170 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

- A) $\Delta_r G^0 = 41617 \text{ kJ}$
- B) $\Delta_r G^0 = - 40933 \text{ kJ}$
- C) La réaction est spontanée
- D) A 375K, $\Delta_r H_0 = 361500 \text{ J}$
- E) Toutes les propositions sont fausses

• Correction QCM 1 :

A) $\Delta_r G_0 = 41617 \text{ kJ}$

B) $\Delta_r G_0 = - 40933 \text{ kJ}$

C) La réaction est spontanée

D) A 375K, $\Delta_r H_0 = 361500 \text{ J}$

E) Toutes les propositions sont fausses

MERCI POUR VOTRE ATTENTION

BON COURAGE!

