



1

Thermodynamique Thermochimie

Chapitre 5 du
GOLEBIEWSKI – APLINCOURT,
PAES
Chimie Générale



1



Variables d'état

4

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

Qté de matière : mol



4



Définitions

2

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



2



Fonction d'état

5

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

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



5



Conventions, unités

3

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

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$



3



Transformations

6

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.



6

Etat standard



7

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 : $P^0 = 1 \text{ bar} = 105 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} \sim 1 \text{ atm}$

État standard d'un constituant : état physique de ce corps à la pression standard P^0 et à la température T considérée



7

Exemples



10

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.

$\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{F}_2, \text{Cl}_2$

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



10

Etat standard



8

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)



8

Le premier principe de la thermodynamique



11

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 ($1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$))



11

État standard de référence



9

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 $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$



9

1^{er} principe : transformation à V_{const}



12

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

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

$$\Rightarrow U = Q_V$$



12

1^{er} principe : transformation à P cste



13

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 :

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

Avec constituants gazeux :

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



13

Pour une phase condensée (Liq. sol.)



16

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

Ici, $C_P = C_V$. On parle juste de capacité calorifique molaire C



16

Échange de chaleur



14

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

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

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

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

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



14

Cliquez pour ajouter un titre



17

Thermochimie



17

C_P et C_V



15

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

$$\Delta H = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$



15

Grandeur standard de réaction

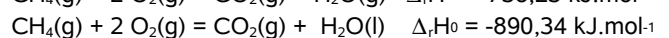
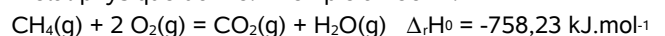


18

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 $\Delta_r Z^0$

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



18

Chaleur de réaction isotherme



19

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.

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.



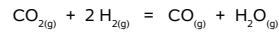
19

Exemple du cycle de Hess



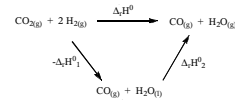
22

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



Données (à 298 K) : $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_{2(g)}$ $\Delta_r H^0 = 2,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $\Delta_r H^0 = 43,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



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

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



22

Loi de Kirschhoff



20

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

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



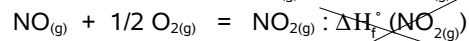
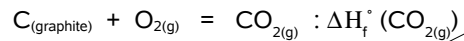
20

Enthalpies standard de formation



23

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 **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 , $\text{C}_{(s)}$) est nulle



23

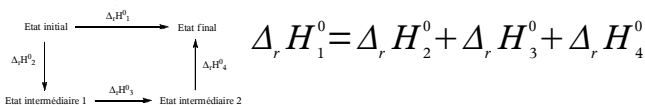
Loi de Hess



21

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.



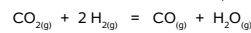
21

Exemple Hess / $\Delta_f H^0$

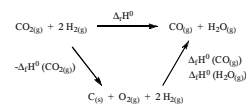


24

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



Données (à 298 K) : $\Delta_f H^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\text{H}_2\text{O}_{(g)} : -241,8$ $\text{CO}_{(g)} : -110,5$ $\text{CO}_{2(g)} : -393,2$



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

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



24

Généralisation de l'utilisation des ΔH_f°



25

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

avec $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits.

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

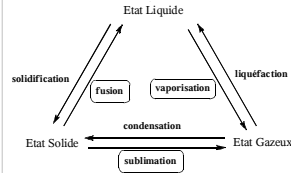


25

Les changements d'état



28



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)



28

Énergie de liaison



26

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



26

Le second principe de la thermodynamique



29

□ 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.

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



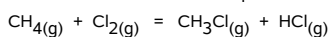
29

exemple



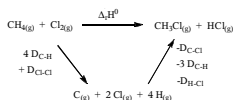
27

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



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

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



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



27

Cliquez pour ajouter un titre



30

□ L'entropie est liée 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 !



30

conséquences



31

dans le cas des systèmes isolés :

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



31

Évolution spontanée



34

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 $\Delta_r G^0 = 0$.



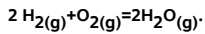
34

exemple



32

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



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

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

Appliquons la formule établie ci-dessus :

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

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

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



32

Cliquez pour ajouter un titre



35

- sdfsd fsdfsdf



35

Extension, l'enthalpie libre G.



33

- 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.
 - $F = U - TS$



33