

CHIMIE GENERALE - COURS 2

THERMODYNAMIQUE

Les unités:

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

PLAN

I/ Le système thermodynamique

II/ Description d'un système

III/ Premier principe de la thermodynamique

IV/ Loi de Hess

V/ Loi de Kirchhoff

VI/ Entropie S

VII/ Enthalpie libre G et énergie libre F

I/ Le système thermodynamique

Systeme = partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude thermodynamique

Tout ce qui n'appartient pas au système = **milieu extérieur**

- **Systeme ouvert:** échange de **matière + énergie** avec l'extérieur
ex: la cellule
- **Systeme fermé:** échange seulement d'**énergie** avec l'extérieur
ex: le circuit de fluide d'un réfrigérateur
- **Systeme isolé:** **ni matière ni énergie** échangée avec l'extérieur
ex: l'univers en théorie est le seul système isolé

Un système compte l'énergie de façon:

- **positive** quand il la reçoit
- **négative** quand il la cède

Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont justes ?

- A. Un système ouvert échange de l'énergie avec le milieu extérieur
- B. Un système fermé échange de la matière avec l'extérieur
- C. Un système isolé échange de l'énergie avec l'extérieur
- D. Un système fermé échange de l'énergie avec l'extérieur

Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont justes ?

- A. Un système ouvert échange de l'énergie avec le milieu extérieur
- B. Un système fermé échange de la matière avec l'extérieur
- C. Un système isolé échange de l'énergie avec l'extérieur
- D. Un système fermé échange de l'énergie avec l'extérieur

OUVERT	FERMÉ	ISOLÉ
ÉNERGIE + MATIÈRE	ÉNERGIE	RIEN

II/ Description d'un système

1. **Variable d'état**: grandeur thermodynamique pouvant fluctuer et mesurable, caractéristique d'un état du système

- Variable extensive: **proportionnelle** à la quantité globale de matière du système (masse m , volume V)
- Variable intensive: **indépendante** de la quantité globale de matière du système (pression P , température T , masse volumique ρ)

Une **équation d'état** relie certaines variables d'état

Gaz parfait: pas d'interaction entre les molécule (modèle théorique)

La loi des gaz parfaits: **$P.V=n.R.T$** ($R=$ cste des GP= $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
(n en mol et T en K)

2. Fonction d'état: grandeur **extensive** qui ne dépend que des variables d'état

➤ Sa variation ΔX ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système, elle est **indépendante du chemin suivi** pour passer de l'état initial à l'état final

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

➤ Il existe 4 fonctions d'état:

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

3. Transformations

Le passage du système d'un état initial à un état final se fait par des transformations. On retrouve:

- Transformation adiabatique: **sans échange de chaleur** avec l'extérieur
- Transformation isotherme: à **température constante**
- Transformation isobare: à **pression constante** (mnemo: la pression est en bar)
- Transformation isochore: à **volume constant**

4. État standard

État standard: état physique d'un corps à la pression standard P^0 et à la température T considérée en $^{\circ}\text{C}$ ou en K

Pression standard: $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mmHg} \neq 1 \text{ atm}$

État standard de référence: état physique le plus stable d'un corps, à T donnée et sous P^0

Pour un constituant, il est possible de définir plusieurs états standards mais il n'existe qu'un seul état standard de référence

Exemple:

Les états standards de l'eau à 298K sont l'eau vapeur, liquide ou solide. Mais parmi ces états, il n'y a qu'un seul état standard de référence selon la T:

- À 398 K (125°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- À 298 K (25°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- À 268 K (-5°C), l'état standard de référence de l'eau est $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

○ Règles: les états standards de référence

➤ **Gaz rare: gaz parfait monoatomique**

➤ **Les éléments autres que les gaz rares: gaz parfait diatomique sous 1 bar, quelque soit la température**

Ex: $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{F}_2(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$

➤ **Le carbone: carbone graphite $\text{C}(\text{s})$ à toute température sous 1 bar**

➤ **Le brome: dibrome liquide $\text{Br}_2(\text{l})$ à toute température sous 1 bar**

➤ **L'iode: cristal d'iode $\text{I}_2(\text{s})$ à toute température sous 1 bar**

5. Nature des réactions chimiques:

- **Réaction de synthèse:** formation d'une espèce à partir de réactifs quelconques ou de corps purs simples Ex: $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
- **Réaction de combustion :** un hydrocarbure se décompose en eau (l) et en dioxyde de carbone gazeux Ex: $C_4H_8(g) + 6 O_2(g) = 4 CO_2(g) + 4 H_2O(l)$
- **Réaction de dissociation:** rupture d'une ou plusieurs liaisons
Ex: $Cl_2(g) = 2 Cl(g)$
- **Réaction de mise en solution:** le solvant se réarrange autour du soluté pour minimiser l'énergie totale du système

Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont justes ?

- A. Une transformation isotherme se fait sans échange de chaleur avec l'extérieur
- B. La pression standard vaut 1 atm
- C. L'état standard de référence du brome est le dibrome solide
- D. Les fonctions d'état sont des grandeurs intensives
- E. A, B, C, D fausses

Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont justes ?

- A. Une transformation isotherme se fait sans échange de chaleur avec l'extérieur
- B. La pression standard vaut 1 atm
- C. L'état standard de référence du brome est le dibrome solide-liquide
- D. Les fonctions d'état sont des grandeurs ~~intensives~~-extensives
- E. Vrai 😊

Isotherme: échange mais ça reste constant

Adiabatique: pas d'échange

$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mmHg} \neq 1 \text{ atm}$

PAUSE 😊

III/ Premier principe de la thermodynamique

L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite: c'est la
conservation de l'énergie

La quantité d'énergie dans l'Univers est donc constante

1. Energie interne U

- Elle correspond à la somme des quantités de chaleur Q et du travail W échangés entre le système et le milieu extérieur, exprimée en J
- Grandeur **extensive** indépendante du chemin suivi (à l'inverse de Q et W)

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

$$W = -P.\Delta V$$

$$\Delta U = -P.\Delta V + Q$$

- Si le volume est constant, $\Delta U = Q_v$

2. Enthalpie H

Grandeur **extensive** plus adaptée pour les transformations **isobares**

$$H = U + PV$$

Pour une transformation isobare,

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

$$\Delta H = Q_p$$

Pour une réaction isotherme et en considérant les gaz comme parfaits,

$$\Delta H = \Delta(U+PV) = \Delta U + \Delta(PV)$$

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} \cdot R \cdot T$$

3. Capacité calorifique

Capacité calorifique molaire ou massique: quantité de chaleur à apporter à une **mole** (ou un **kg**) d'un corps pur, à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de **1K** sans changement de phase.

$$Q = m \cdot c_m \cdot \Delta T = n \cdot C_n \cdot \Delta T$$

C en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou c en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

V constant	P constante
$\Delta U = Q_v$ $= m \cdot c_v \cdot \Delta T$ $= n \cdot C_v \cdot \Delta T$	$\Delta H = Q_p$ $= m \cdot c_p \cdot \Delta T$ $= n \cdot C_p \cdot \Delta T$

Quelle quantité de chaleur, sous la pression atmosphérique, faut-il fournir à 400 grammes d'hydroxyde de sodium NaOH solide pour élever sa température de 10K ?

Données: $C_p(\text{NaOH(s)}) = 85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quelle quantité de chaleur, sous la pression atmosphérique, faut-il fournir à 400 grammes d'hydroxyde de sodium NaOH solide pour élever sa température de 10K ?

Données: $C_p(\text{NaOH(s)}) = 85 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$

$$Q = n \cdot C \cdot \Delta T$$

$$n = m/M$$

1) On écrit la formule $Q = n \cdot C \cdot \Delta T$

2) On regarde l'unité de C $C_p(\text{NaOH(s)}) = 85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3) On calcule n

$$n = \frac{m}{M} = \frac{400}{40} = 10$$

4) On calcule Q

$$Q = n \cdot C \cdot \Delta T = 10 \times 85 \times 10 = 8500 \text{ J}$$

➤ **Cas des gaz parfaits**

U et H d'un gaz parfait ne dépendent que de la température

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

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

➤ **Cas des phases condensées**

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

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

4. Enthalpie standard de formation

Une mole d'une espèce dans son état standard est formée **à partir de corps simples** se trouvant dans leur **état standard de référence** à la température T

Ex:

$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$, on note l'enthalpie standard de formation $\Delta H_f^\circ (CO_2(g))$

$NO(g) + 1/2 O_2(g) = NO_2(g)$ n'est pas la réaction de formation de $NO_2(g)$

- L'enthalpie standard de formation d'un **corps pur** dans son état standard de référence est **nulle**

$$\Delta H_f^\circ (\text{corps pur dans état de référence}) = 0$$

$$\text{Ex: } \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{l})) \neq 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Si on connaît les ΔH_f° des éléments intervenant dans la réaction,

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ initiaux}$$



$$\text{Données: } \Delta H_f^\circ: \text{SO}_2(\text{g}) = -300; \text{O}_2(\text{g}) = 0; \text{SO}_3(\text{g}) = -400$$

$$\Delta H_r^\circ = 2x(-400) - (0 + 2x(-300))$$

$$= -800 - (-600) = -800 + 600 = -200 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5. Energie de liaison

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 :



$$D_{A-B} \approx \Delta H_{r^{\circ}}$$

- L'énergie de liaison est toujours **positive** car c'est l'énergie apportée à la réaction pour casser une liaison

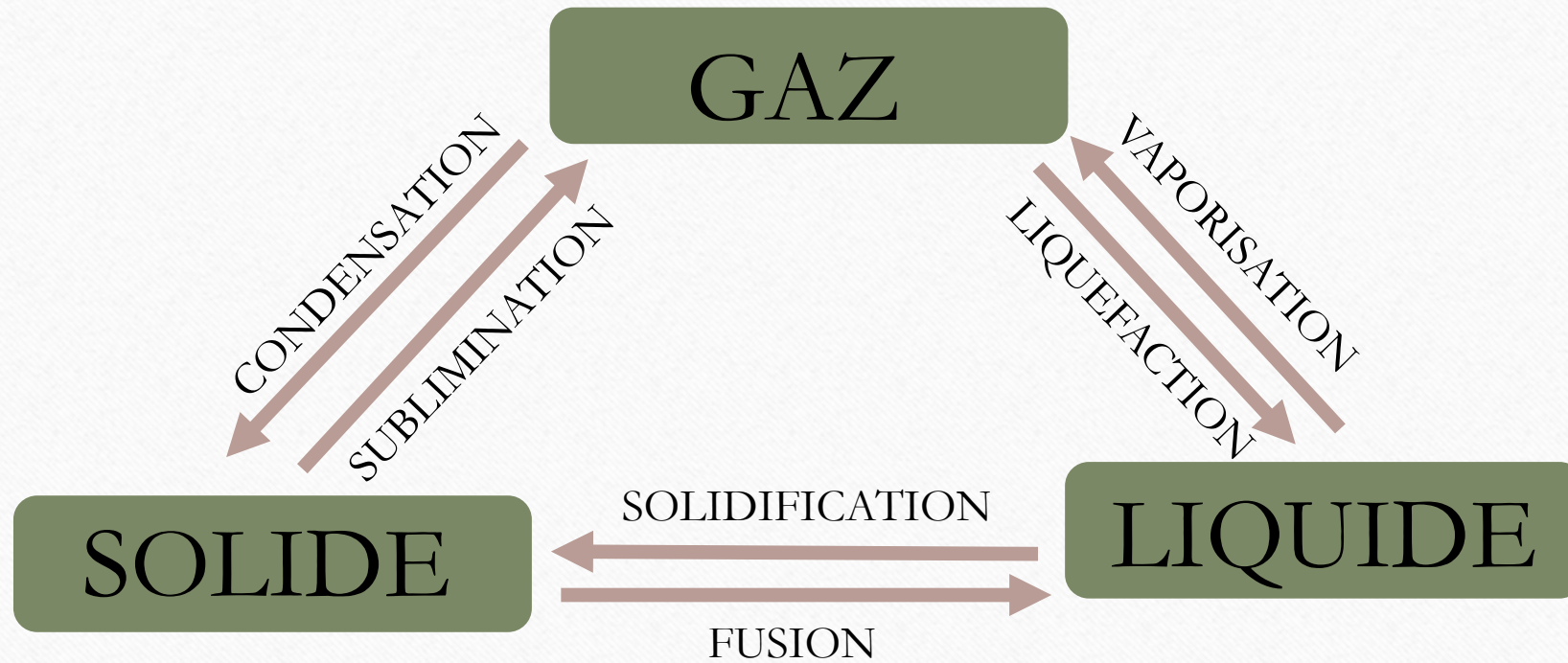
Rappel: le système compte l'énergie de façon positive quand il la reçoit

- en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

Seul fois où on a initiaux – finaux !

6. Enthalpie standard de changement d'état



7. Chaleur de réaction isotherme

L'enthalpie standard de réaction à P constante est égale à la **chaleur de réaction**.

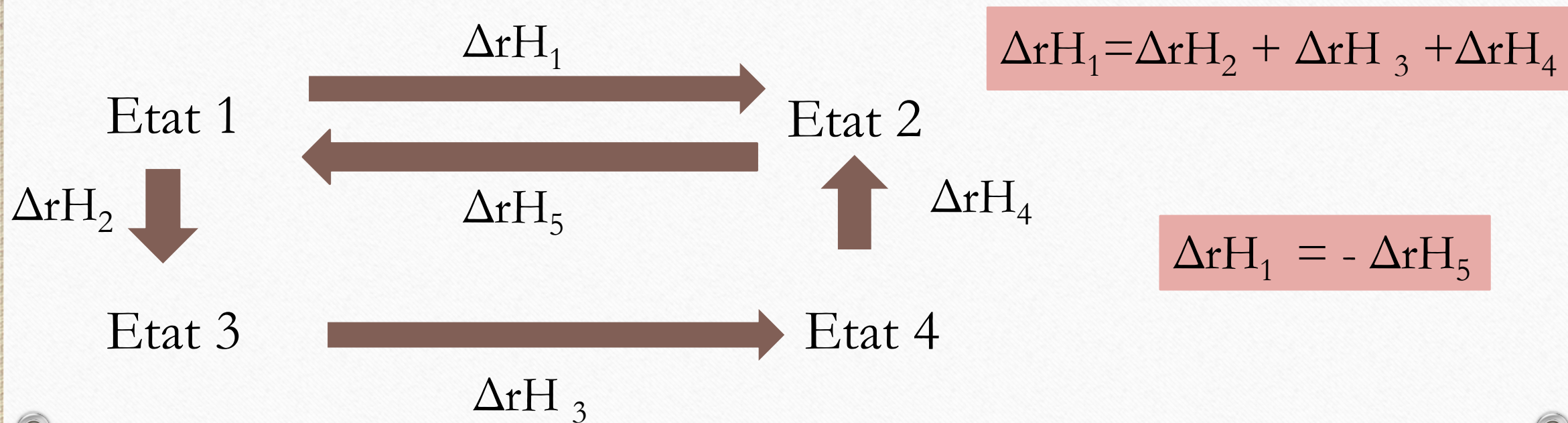
$$\Delta_r H^\circ = Q_r$$

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

PAUSE 😊

IV/ Loi de Hess

L'enthalpie standard de réaction ΔH_r° est **indépendante du chemin suivi** au cours d'une transformation et ne dépend que de l'état initial et final



V/ Loi de Kirchhoff

Elle permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une température T' quelconque en connaissant sa valeur à une température T

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta T \cdot (\sum \nu \cdot C_{p,\text{finaux}} - \sum \nu \cdot C_{p,\text{initiaux}})$$

Forme simplifiée: $H(T_2) = H(T_1) + \Delta T \times \Delta C_p$

Exemple d'application loi de Kirchhoff:

On considère la réaction suivante: $\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CCl}_4(\text{g}) + 4\text{HCl}(\text{g})$

→ Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 698K

Données:

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}): \text{CH}_4(\text{g}) = 36 / \text{Cl}_2(\text{g}) = 34 / \text{CCl}_4(\text{g}) = 84 / \text{HCl}(\text{g}) = 29$$

Réponse: $H(T_2) = H(T_1) + \Delta T \times \Delta C_p$

$$\rightarrow \Delta T = 698 - 298 = 400 \text{ K} \quad \rightarrow \Delta C_p = 4 \times 29 + 84 - 4 \times 34 - 36 = 28 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ(698\text{K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) + \Delta T \times \Delta C_p$$

$$\Delta_r H^\circ(698\text{K}) = -400\,000 + 400 \times 28$$

$$\Delta_r H^\circ(698\text{K}) = -388,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

VI/ Entropie S

Le deuxième principe de la thermodynamique = **principe d'évolution**
permet de savoir si la réaction est spontanée ou non

Plus l'entropie augmente, plus le désordre microscopique augmente

Une transformation spontanée (irréversible) augmente l'entropie d'un système isolé

L'univers étant considéré comme un système isolé, son entropie augmente continuellement

L'entropie augmente si le désordre croit, donc quand:

- $T \nearrow$
- Fusion
- Vaporisation
- $\nearrow V$
- Dilution d'une solution
- Dissolution d'un solide
- \nearrow nombre de molécules gazeuses

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

Utilité de l'entropie

- Pour un **ystème isolé**,
 - $\Delta S = 0$: Évolution **réversible**, en **équilibre**
 - $\Delta S > 0$: Transformation **spontanée**, **irréversible**
- Loi de Hess: $\Delta S_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{initiaux}}$
- L'entropie d'un **corps pur** au **0 absolu** ($T = 0\text{K} = -273,15^\circ\text{C}$) est **nulle** ($\Delta S = 0$)
$$\Delta S_{\text{corps pur}}(0\text{K}) = 0$$

Donc à 298 K, $\Delta H_f^\circ_{\text{corps pur}} = 0$ mais $\Delta S_{\text{corps pur}} > 0$

VII/ Enthalpie libre G et énergie libre F

- On utilise l'**enthalpie libre G** dans le cas de transformation à **T** et **P** constantes (GTP)

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

La loi de Hess est applicable à l'enthalpie libre

$$\Delta G_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta G_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta G_f^\circ \text{ initiaux}$$

- L'**énergie libre F** est utilisée dans le cas de transformations à **T** et **V** constants

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

Evolution spontanée

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

- $\Delta G_r^\circ < 0$: transformation **spontanée**, **exergonique**, libère de l'énergie dans le sens de formation C+D
- $\Delta G_r^\circ = 0$: transformation à l'**équilibre**, n'évolue pas
- $\Delta G_r^\circ > 0$: transformation **endergonique** (absorbe de l'énergie), **non spontanée** dans le sens de formation C+D mais favorable dans le sens A+B

Non spontanée signifie que pour se faire, il faudra apporter de l'énergie à la réaction

On considère la réaction de formation de l'acide chlorhydrique :



Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 300 K

Données: ΔH_f° (kJ.mol⁻¹): HCl(g)=-90 Cl₂(g)= 0 H₂(g)=0

S° (J.K⁻¹.mol⁻¹): HCl(g)=190 Cl₂(g)=220 H₂(g)=130

On considère la réaction de formation de l'acide chlorhydrique :



Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 300 K

Données: ΔH_f° (kJ.mol⁻¹): HCl(g)=-90 Cl₂(g)= 0 H₂(g)=0

S° (J.K⁻¹.mol⁻¹): HCl(g)=190 Cl₂(g)=220 H₂(g)=130

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

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



$$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}): \text{HCl}(\text{g}) = -90 \quad \text{Cl}_2(\text{g}) = 0 \quad \text{H}_2(\text{g}) = 0$$

$$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}): \text{HCl}(\text{g}) = 190 \quad \text{Cl}_2(\text{g}) = 220 \quad \text{H}_2(\text{g}) = 130$$

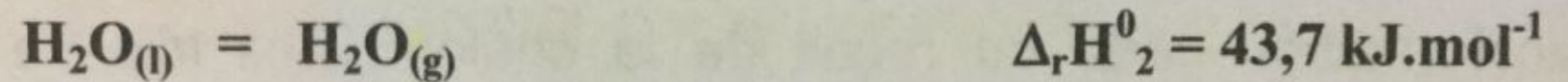
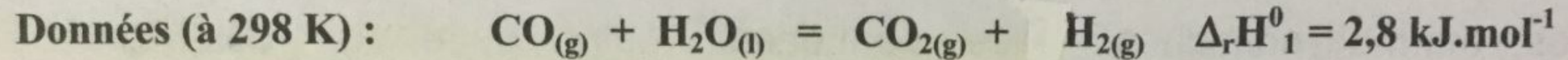
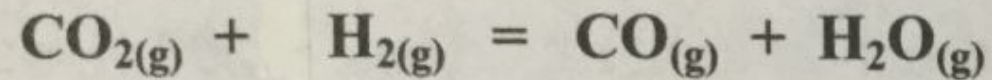
$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{\text{finaux}} - H_{\text{initiaux}} \\ &= 2 \times (-90) - 0 \\ &= -180 \text{ kJ/mol} \\ &= -180\,000 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{\text{finaux}} - S_{\text{initiaux}} \\ &= 2 \times 190 - (130 + 220) \\ &= 380 - (350) \\ &= 30 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T_x \Delta S \\ &= -180\,000 - 300 \times 30 \\ &= -180\,000 - 9\,000 = -189\,000 \text{ J} = -189 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

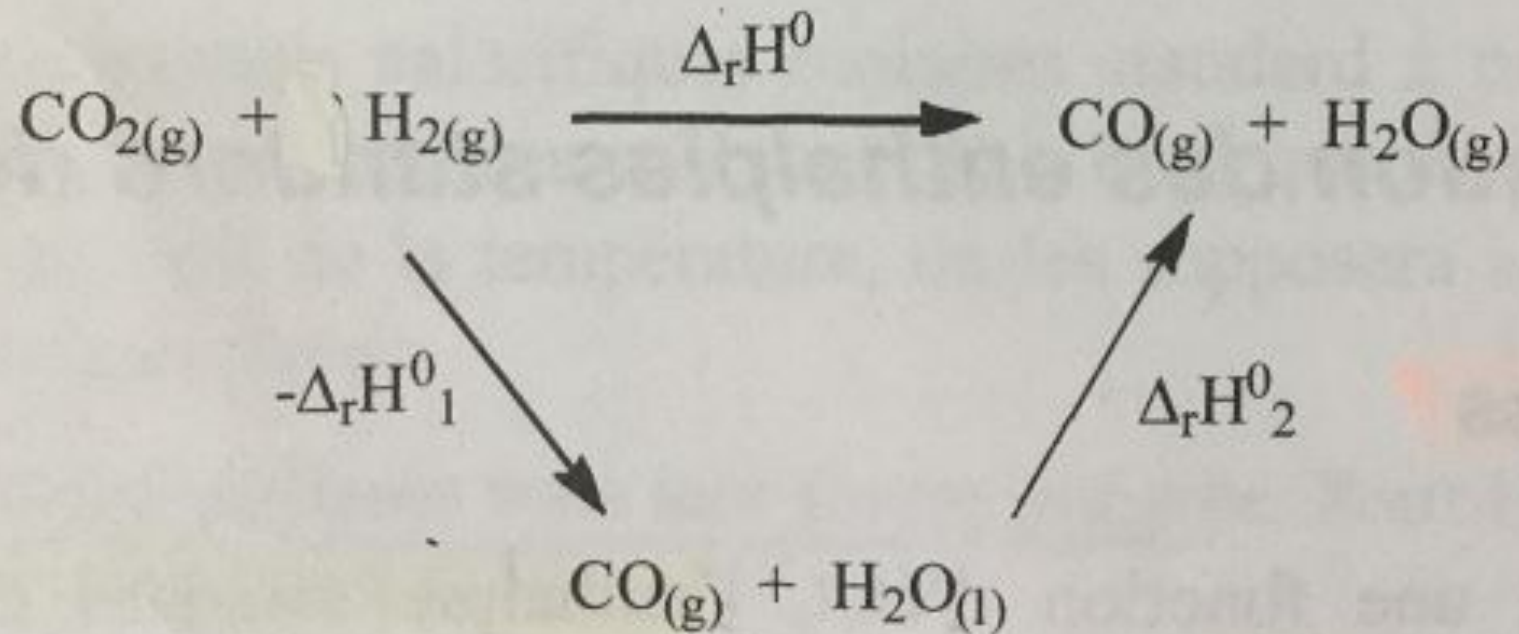
Exercice: cycle thermodynamique

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



Correction:

Construisons un cycle thermodynamique :



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

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

**MERCI DE VOTRE ATTENTION ET
BOSSEZ BIEN LA THERMO !**