

Principe de thermodynamique chimique

Thermochimie :

Etat, fonctions d'état :

Un système est caractérisé par son état, l'état est décrit par les valeurs : Les fonctions d'état (Les variations de cette grandeurs ne dépend que des états initial et final).

Les fonctions d'état ne sont pas indépendantes. Elles sont reliées par des équations, appelés équations d'état.

En appliquant au gaz l'équation d'état

$$Pv = nRT$$

P : pression, v : volume, T : température

R : la constante de gaz parfait

n : nombre de moles de gaz

En peut calculer : $C = n/V = P/RT$

C : la concentration

Enoncé du premier principe :

Lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie. Dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, il s'énonce de la manière suivante :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail. »

L'énergie interne :

On pourra caractériser un système par son énergie interne (U) et l'évolution du système par la variation de cette énergie (ΔU).

L'énergie interne comprend à plusieurs termes tels que les énergies cinétiques et potentielles des molécules et de leurs constituants :

$$\Delta U = U_1 - U_2$$

U_1 et U_2 étant les énergies internes initiale et finale du système.

-énergie cédée au milieu extérieur : $\Delta U < 0$

-énergie gagnée par le système : $\Delta U > 0$.

$$\Delta U = w + Q$$

-W : est la partie de l'énergie qui correspond au travail échangé avec le milieu extérieur. Le travail n'est pas une fonction d'état mais un mode de transfert ordonné d'énergie entre le milieu extérieur et le système.

-Q : est la quantité d'énergie mise en jeu sous forme de chaleur. Elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange

thermique : conduction thermique, convection, rayonnement.

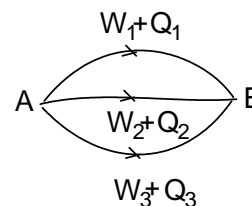
$-\Delta U$, w et Q s'expriment en Joule, Soit la calorie : 1 Cal = 4,185 J

$$dw = -Pdv \rightarrow w = -\int Pdv$$

Remarque :

1)- l'égalité entre U_1 et U_2 résulte de l'identité des états initial et final dans un cycle : $\Delta U = 0 = w + Q$.

2)- la quantité (w + Q) ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et final :



$$w_1 + Q_1 = w_2 + Q_2 = w_3 + Q_3 = U_B - U_A$$

Applications aux réactions chimiques :

La réaction chimique est une évolution de la matière entre un état initial (les réactifs) et un état final (les produits).

Les Rx chimiques ont lieu soit dans une enceinte fermée (volume constant), soit sous la pression atmosphérique (pression constante). Les états initial et final sont supposés être à la même température.

a) Rx à volume constant (isochore) :

Au cours d'une Rx à volume constant ΔU s'écrit : $U_2 - U_1 = \Delta U = w + Q_v$

Q_v : la chaleur de Rx à volume constant

$$W = -\int Pdv = 0 \text{ puisque } dv = 0$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \int nC_v dT$$

Elle ne dépend que des états initial et final.

b) Rx à pression constante (isobare) :

De la même façon nous aurons :

$$U_2 - U_1 = w + Q_p$$

Q_p : la chaleur échangée à pression constante

$$w = -\int_{v_1}^{v_2} Pdv = P v_1 - P v_2$$

$$U_2 - U_1 = (P v_1 - P v_2) + Q_p$$

$$\text{et } Q_p = (U_2 - U_1) - (P v_1 - P v_2)$$

$$Q_p = (U_2 + P v_2) - (U_1 + P v_1)$$

Définissons une nouvelle fonction d'état :

$$H = U + P v$$

$$\text{Et : } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$\Delta H = \int nC_p dT$$

ΔH : la variation d'enthalpie du système ou de réaction (elle ne dépend que des états initial et final).

Remarque : il y a deux autres types de transformation :

1) transformation isotherme : $T = \text{constante}$
 $\rightarrow dT=0$ et : $dU=0 \rightarrow U = \text{constante}$.

2) transformation adiabatique : s'il n'y a pas d'échange de la chaleur entre le système et le milieu extérieur :

$$dQ = 0 \rightarrow dU = dw = -Pdv$$

Loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Relation entre Q_v et Q_p :

Considérons à température donnée, deux évolutions d'un système, l'une à pression constante ($U_1 \rightarrow U_2$) l'autre à volume constant ($U_1 \rightarrow U'_2$). Donc $U_2 \approx U'_2$;

$$Q_p = H_2 - H_1 = (U_2 - P v_1) - (U_1 + P v_1)$$

$$= (U_2 - U_1) + P (v_2 - v_1)$$

$$Q_p = Q_v + P (v_2 - v_1)$$

Remarque : Les volumes des substances condensées (liquides ou solides) sont très inférieurs à ceux des substances à l'état gazeux.

En appliquant la loi des gaz parfaits aux états initial et final, on a :

$$P v_1 = n_1 R T$$

$$P v_2 = n_2 R T$$

n_1, n_2 : Les nombres de moles gazeuses initiales et finales.

$$Q_p = Q_v + P (v_2 - v_1)$$

$$Q_p = Q_v + (n_2 - n_1) R T$$

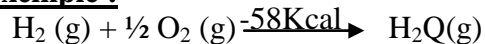
L'unité dans (SI) est le Joule

$$R = 8,31 \text{ Joules} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\text{Ou } R \approx 2 \text{ calories} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$K : \text{KELVIN}, T(^{\circ}\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Exemple :



$$\text{A } 25^{\circ}\text{C} : Q_p = -58 \text{ Kcal} = \Delta H$$

$$Q_p = Q_v + (n_2 - n_1) R T$$

$$n_2 = 1 \text{ mole et } n_1 = 1 + 1/2 = 3/2 \text{ moles}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$Q_p = Q_v + (1 - 1,5) \cdot 2 \cdot 298$$

$$Q_v = -58 \cdot 10^3 - (-298) = -57,702 \text{ cal}$$

Remarque :

$\Delta H < 0$: la Rx exothermique, le système cède de la chaleur au milieu extérieur, ΔH diminue.

$\Delta H > 0$: Rx endothermique, le système reçoit de la chaleur du milieu extérieur,

ΔH augmente.

Enthalpies de formation :

1)- l'enthalpie de formation d'un corps composé est l'enthalpie de sa réaction de synthèse sous la pression atmosphérique. On dit enthalpie standard de formation lorsque le corps formé et de départ sont dans leur état normalisé ou état standard. On écrit : ΔH_T° .

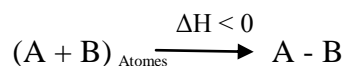
Exemple :

Composés	$\Delta H_{298^{\circ}}^{\circ}$ (Kcal, mol ⁻¹)
H ₂ O (g)	-57,8
H ₂ O (l)	-68,3
HCl (g)	-22,1

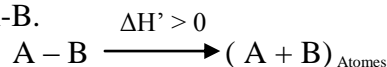
L'enthalpie de formation d'un corps simple dans son état standard est nulle.

L'enthalpie standard d'une réaction se calcule à partir des enthalpies standard de formation.

2)- Un composé formé de molécules diatomiques A-B :

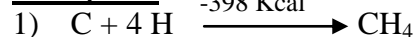


L'enthalpie ΔH_{A-B} de cette réaction est appelée enthalpie de formation de la liaison A-B.

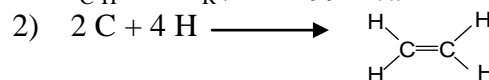


$\Delta H' = -\Delta H$ l'enthalpie de rupture

Exemples :



$$\Delta H_{C-H} = \Delta H_R / 4 \approx -99 \text{ Kcal}$$

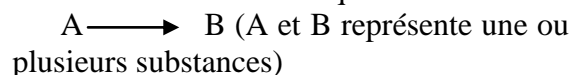


$$-\Delta H_R = \Delta H_{C=C} + 4 \Delta H_{C-H}$$

$$\Delta H_R = -145 + 4 \cdot (-98) = -539 \text{ Kcal}$$

Variation de l'enthalpie de réaction avec la température : loi de KIRCHHOFF :

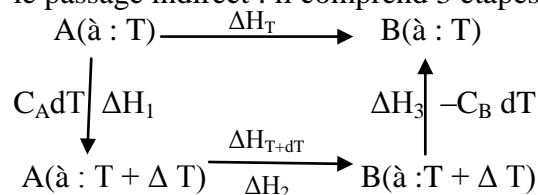
Considérons la Rx chimique :



Soit ΔH_T l'enthalpie de Rx à la température T et $\Delta H_{T+\Delta T}$ l'enthalpie de Rx à la température T + ΔT .

*le passage direct de A à B : $(T) = \Delta H_T$

*le passage indirect : il comprend 3 étapes:



C_A : la quantité de chaleur nécessaire pour élever la T des substances A (La capacité calorifique de A).

C_B : la capacité calorifique de B.

Donc : $\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_T = C_A dT + \Delta H_{T+dT} - C_B dT$$

$$\Delta H_{T+dT} - \Delta H_T = (C_B - C_A) dT$$

$$d(\Delta H) = (C_B - C_A) dT$$

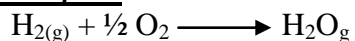
Soit : $\boxed{d(\Delta H) / dT = (C_B - C_A)}$

La loi de KIRCHHOFF

$C_B - C_A$: la différence entre les capacités calorifique des composés du second membre et de premier membre de la Rx.

La chaleur molaire : $Q = nC \Delta T$

Exemple :



$$\Delta H_{300} = -57,8 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

Quelles est la valeur de l'enthalpie ΔH_{1300} à 1300°K ?

Les chaleurs massiques des gaz : H_2 , O_2 et H_2O sont : 3,5, 0,22 et 0,49 cal.g⁻¹.

Donc : $C_B = 18 \times 0,49 = 8,8 \text{ cal}$

et : $C_A = 2 \times 3,5 + 16 \times 0,22 = 10,5$

D'où : $C_B - C_A = -1,7$.

$$d(\Delta H) / dT = C_B - C_A$$

$$300 \int^{1300} d(\Delta H) = \int (C_B - C_A) dT$$

$$\Delta H_{1300} = \Delta H_{300} + (-1,7) \int_{300}^{1300} dT$$

$$\Delta H_{1300} = -59,5 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

Calcul des enthalpies de Rx : la loi de HESS :

L'enthalpie de la Rx est la somme des enthalpies des Rx et transformations intermédiaires.

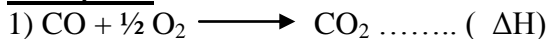
Soit la Rx: $A \longrightarrow B \dots\dots\dots (\Delta H)$

Supposons connue les enthalpies des réactions intermédiaires :

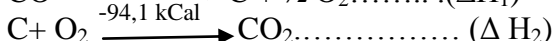
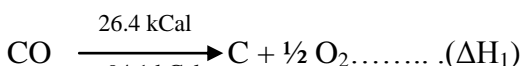


Donc : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

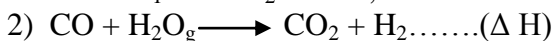
Exemples :



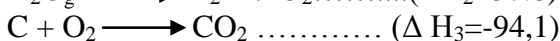
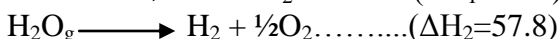
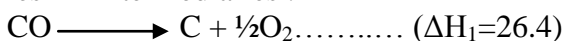
Peut être considérée comme la somme des deux Rx :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -67,7 \text{ kCal.}$$



les Rx intermédiaires :



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -9,9 \text{ kcal}$$

Remarques :

1) $\Delta H_1 = - \Delta H_{\text{formation}} (CO)$

$$\Delta H_2 = - \Delta H_{\text{formation}} (H_2O)$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{formation}} (CO_2)$$

Donc l'enthalpie d'une Rx est la différence des enthalpies de formation des composés du second membre et des enthalpies de formations des composés de premier membre.

2) Une enthalpie standard de réaction peut déterminer indirectement par l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{réactifs}} \quad \text{ou}$$

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{\text{liaisons formées}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{liaisons rompues}}$$

Enoncé du second principe :

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie. Le second principe est un principe d'évolution, il stipule que toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système + milieu extérieur); le désordre étant mesuré par l'entropie. On dit encore qu'il y a création d'entropie.

Le système isolé :

Un système est dit isolé s'il n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur, l'énergie d'un système isolé est constante. Un système isolé qui a subi une évolution ne peut plus revenir à son état initial.

Définitions de l'entropie :

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit encore qu'il y a création d'entropie: $\Delta S_{\text{global}} = S_{\text{creation}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$

Entropie : le rapport Q/T (où Q est la quantité de chaleur échangée par un système à la température T) correspond, en thermodynamique classique, à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie, S et dont l'unité est le joule par kelvin (J/K).

La thermodynamique statistique a ensuite fourni un nouvel éclairage à cette grandeur physique: elle mesure le degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés

entre eux, capables de produire des effets mécaniques,

-L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter ou rester constante puisqu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

- ΔS_{sys} peut diminuer mais cela signifie que ΔS_{ext} augmente de façon plus importante ; le bilan entropique étant positif ou nul si la transformation est réversible.

Transformation réversible :

Est une transformation quasistatique susceptible d'être inversée à la suite d'une modification progressive des contraintes extérieures.

Cette transformation représente en effet, le cas limite d'une transformation réelle. C'est donc un modèle idéal de transformation.

transformations irréversibles :

Les transformations réelles sont irréversibles à cause de phénomènes dissipatifs. Le système ne peut jamais spontanément, revenir en arrière. L'énergie perdue par le système sous forme de chaleur contribue à l'augmentation du désordre global.

Calcul de l'entropie :

Considérons une transformation effectuée soit de façon réversible soit de façon irréversible, à la température T. L'entropie étant une fonction d'état sa variation sera la même pour les deux chemins envisagés. En revanche la chaleur dépendra du chemin suivi car elle n'est pas une fonction d'état.

transformation réversible : $\Delta S_{\text{syst}} = Q_{\text{rev}}/T$

transformations irréversibles :

$$\Delta S_{\text{syst}} = Q_{\text{irrev}}/T + S_{\text{creation}}$$

donc : $\Delta S_{\text{syst}} > Q_{\text{irrev}}/T$ puisque $S_{\text{creation}} > 0$

Exemple : compression réversible d'un gaz parfait $V_1 \rightarrow V_2$ à température constante:

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dv = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{v} dv = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rev}} = nRT \ln V_1/V_2$$

$T = \text{cste} \rightarrow \Delta U = 0$ et $dQ_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}}$ soit :

$$Q_{\text{rev}} = nRT \ln V_2/V_1$$

$$\Delta S_{\text{gaz}} = Q_{\text{rev}}/T = nR \ln V_2/V_1$$

Entropie standard de quelques éléments :

Exemples	$S_{298}^\circ \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
C _(graphite)	0,6
C _(diamant)	1,36
H ₂ O _(l)	16,7
Hg	18,2
CO _(g)	47,3

Entropie d'une Rx :

On a la Rx : $A \longrightarrow B$

L'entropie de la Rx est : $\Delta S_R = S_B - S_A$

S_A et S_B : l'entropie absolue des composés du premier et seconde membre.

$\Delta S > 0$: La Rx évolue (naturelle)

$\Delta S = 0$: La Rx stoppe (l'équilibre)

$\Delta S < 0$: C'est la Rx inverse qui est naturelle

Exemple :



$$\Delta S_{298}^\circ = S_{298}^\circ(\text{CO}_2) - S_{298}^\circ(\text{CO}) - \frac{1}{2} S_{298}^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -20,7 \text{ Cal.K}^{-1}$$

Définitions de l'enthalpie libre :

L'enthalpie libre est la différence entre l'enthalpie et le produit de l'entropie par la température : $G = H - TS$

L'enthalpie libre est une fonction d'état sa variation s'écrit : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

T : température de l'expérience

Application aux réactions chimiques :

Nous supposons que la Rx a lieu à température et pression constante.

$A \longrightarrow B$ On peut déduire : $\Delta G = G_B - G_A$

- $\Delta G < 0$: la réaction est probable

- $\Delta G = 0$: les corps A et les corps B sont à l'équilibre

- $\Delta G > 0$: c'est la réaction $B \longrightarrow A$ qui est probable.

Remarques :

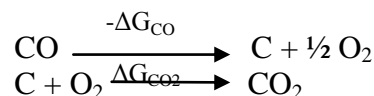
1) Les Rx probables: les Rx exothermiques
 $\text{C}_4\text{H}_{10} + 13/2 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$
 Molécules complexes molécules simples

2) les Rx improbables: les Rx endothermiques

3) ΔG° : l'enthalpie libre standard à $T = 298^\circ \text{K}$: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

L'enthalpie libre des corps simples est nulle à l'état standard.

4) $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{-\Delta G_{\text{CO}}} \text{CO}_2$



$$\Delta G_{298}^\circ = -\Delta G_{\text{CO}} + \Delta G_{\text{CO}_2} = -68,8 \text{ Kcal}$$

Cette réaction est donc probable à 298 K.

Energie libre :

A volume constant, une étude semblable est possible au lieu de : $G = H - TS$

On définit la fonction F dérivée de l'énergie interne : $F = U - TS$

F est appelée énergie libre.