

CH 5: PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE

5.1 : 1^{er} PRINCIPE - LA CONSERVATION DE L'ENERGIE

5.1.1. Systèmes, états et énergie

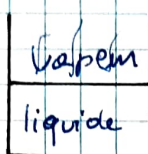
Système : partie de l'univers à laquelle on s'intéresse

Environnement : tout le reste de l'univers

Univers : système + Environnement

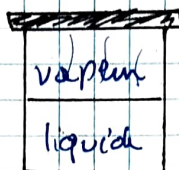
→ 3 types de systèmes

ouvert



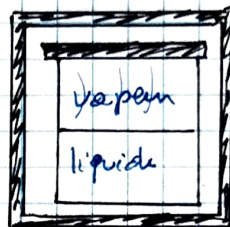
Echange d'E et de matière avec l'environnement

fermé



Echange d'E avec l'environnement

isolé (ex: univers)



Aucun échange avec l'environnement

→ Type de transformations

○ isobare : à pression cste

○ isotherme : à T^0 cste

○ isochore : à volume est

○ adiabatique : pas d'échange de chaleur entre système et environnement (E constante)

Si $\exists$ un échange de chaleur

- ① Exothermique : chaleur quitte le système ($\Delta H < 0$)
- ② Endothermique : chaleur rentre dans le système ($\Delta H > 0$)

③ Variable / fonction d'état : grandeur macroscopique nécessaire à la description d'un système

ex : masse, T^0 , E , p , C , V , ...

→ Certaines fct d'état sont reliées entre elles par des équations d'état

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

→ Variable extensive : proportionnelle à la taille du système
ex : Volume, n (mole), masse, E

→ Variable intensive : indépendante de la taille
ex : densité, T^0 , pression, concentration, molarité

→ Energie: ce qui permet de produire

⊙ Un travail, un nut, lumière, chaleur, ...

→ Chaleur: transfert d'E causé par une ΔT°

E_{ext}

⊙ Energie externe: $E_{ext} = mgh + \frac{1}{2}mv^2$
 $= U + K$

$E_{int} = U$

⊙ Energie interne: addition de:

$U_{liaisons chimique}$

et

$U_{interaction intermoléculaire}$

↳ Keewom, Debye, London, Van H

et de $E_{thermique}$ (agitation désordonnée des particules)

→ U pas absolu, on mesure alors ΔU

→ U fct d'état, ne dépend pas du chemin suivi

⊙ Chaleur et travail

[J] ⊙ Quantité de chaleur échangée:

$$Q_p = n C_p \Delta T$$

et

$$Q_v = n C_v \Delta T$$

↳ Capacité calorifique à pression constante (J/mol.K)

↳ Capacité calorifique à volume const.

→ Δ fonctionne s'il n'y a pas de changement d'état du système.

⊙ Rappel: → gaz diatomique à "basse" température: $C_p - C_v = R$
↳ par de vibration

→ Pour un solide: $C_p \approx C_v = 3R \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Dulong-Petit)

→ Pour l'eau liquide: $C_p \approx C_v = 75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

W

⊙ Le travail Δ qd on déplace un objet en s'opposant à une F contraire.

$$W = F \cdot d \quad \text{et} \quad P = F/s \rightarrow W = \text{pression} \cdot \text{volume}$$

$$W_{\text{système}} = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V \quad \Delta \text{ p.d.v. du système} \Rightarrow W \text{ négatif.}$$

→ au niveau microscopique

[J] < travail = mise en nut ordonné des particules d'un système

[J] < chaleur = mise en nut désordonné des particules d'un système

⊙ Principe de conservation de l'E

→ E univers est constante car l'univers est un système isolé

ΔU

$$\Delta U = Q + W \quad \text{ou} \quad Q \text{ est la chaleur et } W \text{ le travail}$$

↳ pour un système fermé

JO

→ En thermodyn. U est la capacité à effectuer W ou à produire Q.

→ L'énergie est un fonction d'état : ΔU est indépendant du chemin suivi

→ Chaleur et travail ne sont pas des fonctions d'état $\Rightarrow$ ils dépendent du chemin suivi. (ce sont des fonctions de transfert d'énergie)

Ex :

1) Cas : diminution brutale irréversible

→ a $\rightarrow$ b :

$W = 0$ car V constant

→ b $\rightarrow$ c :

$$W = -P_{\text{ext}} (\Delta V) = \boxed{-P_{\text{ext}} (V_c - V_i)}$$

2) Cas : diminution infiniment lente réversible isotherme

Tjs en équilibre $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}}$ et $P = nRT/V$

$$\rightarrow \text{a} \rightarrow \text{c} : W_{\text{rev}} = - \int_{V_i}^{V_c} P_{\text{ext}} \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_c} P_{\text{sys}} \cdot dV$$

$$W_{\text{rev}} = -nRT \int_{V_i}^{V_c} \frac{dV}{V} = \boxed{-nRT \ln \frac{V_c}{V_i}}$$

③ Si une expérience à volume constant : $\Delta U = Q_V$

ou $\Delta U =$ flux d'E. sous forme de chaleur à V const.

5.1.2. Enthalpie : fonction d'état

H

$$H = U + P \cdot V \rightarrow \Delta H = \Delta U + \underbrace{\Delta(PV)}_{\text{pression constante}} = P \Delta V$$

ΔH

L'enthalpie à pression constante : $\Delta H = Q_P$

→ flux d'E à pression constante

④ Dans les exp. d'expérience, ΔP et ΔV sont très faibles et nous

Δn_{gaz} , alors $\Delta H \approx \Delta U$

→ Si Δn_{gaz} , alors $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$

⑤ Lien entre C_V et C_P

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

→ Donc pour un gaz pft : $C_P = C_V + R$

travail qu'une mole de gaz produit contre son environnement

① Détermination de l'enthalpie: calorimétrie

$$Q_p = C_p + \Delta T_{\text{chim}} \quad \text{et} \quad Q_{\text{elec}} = C_p \cdot \Delta T_{\text{elec}} = \frac{V^2 \cdot t}{R}$$

$\xrightarrow{\text{mesuré}}$ $\xrightarrow{\text{via la résistance}}$ $\xrightarrow{\text{mesuré}}$

$\xrightarrow{\# \text{ de potentiel}}$ $\xrightarrow{\text{temps}}$ $\xrightarrow{\text{résistance}}$

où C_p est la capacité calorifique du calorimètre (= réaction + truc autour)

② Mélanger les réactifs et regarder les ΔT , pour calculer le C_p de la réaction.

5.1.3 Enthalpie d'une transformation chimique

① Loi de Hess: ΔU (ou ΔH_{tot}) pour une réaction est la même, peut importe le nombre d'étapes de la réaction.

ΔH en kJ
par mol

→ possible car ΔH est une équation d'état

① Si une réaction est inversée, le signe de ΔH change

② Si les coef. d'une réaction sont multipliés, ΔH l'est aussi

③ Etat standard: pour les tables de valeurs d'enthalpie

→ Gaz: gaz pur à 10^5 Pa ($\Delta 10^5 \text{ Pa} \neq 1 \text{ atm}$)

→ Liquide ou solide: liquide ou solide pur à $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

→ Mélange gazeux: mélange de gaz pft à $P = 1 \text{ bar}$

→ Solution: $M = 1 \text{ mol/L}$

$\Delta_r H^\circ_{298K}$ ① Enture: → ° pour indiquer l'état standard
→ 298K pour préciser la T° (qui n'est PAS dans °)

$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ① Enthalpie de formation: $\Delta_f H$ d'une substance est la variation d'enthalpie associé à la création d'un mole de cette substance à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état de référence.

③ Etat de référence: corps simple correspondant le plus stable dans ces conditions

→ $\Delta_f H^\circ$ d'un corps simple pris dans son état de référence est nulle

$\Delta_r H^\circ_{298K}$ $\Delta_r H^\circ = \sum n_p \Delta_f H^\circ (\text{produit}) - \sum n_r \Delta_f H^\circ (\text{réactifs})$

① Effet de la température sur $\Delta_r H^\circ$

→ Rappel: $C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$

$\Delta_r H_T^\circ$

→ Loi de Kirschhoff: $\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298K}^\circ + \Delta C_p (T - 298K)$

où $\Delta C_p = \sum n_p C_p (\text{produit}) - \sum n_r C_p (\text{réact.})$

△ table de C_p en Joles par en K

↳ ≠ négligeable $\Delta_r H_T^\circ \approx \Delta_r H_{298K}^\circ$

TIPS: Δ cycle de Born-Haber

5.2 LE 2^e ET 3^e PRINCIPE

5.2.1 Entropie S : fonction d'état, extensive

① Spontanéité des processus: la thermodynamique permet de prédire si un processus va se produire

→ plus il y a de configurations possibles, plus il y a de chance que ce système se trouve dans cet état

→ Processus spontané: phénomène qui a une tendance naturelle à se produire (i.e. sans intervention extérieur aux système)

→ L'énergie et la matière ont tendance à se dispenser de façon désordonnée

S ↳ L'entropie, S , peut-être vue comme une mesure du désordre

↳ Si entropie faible, petit désordre, entropie forte, grand désordre

② $S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} \ll S_{\text{gaz}}$

③ 2^e principe: "L'entropie d'un système isolé augmente au cours de toute transformation spontanée"

"Dans tout processus spontané, il y a tjs une augmentation de l'entropie de l'univers" $\Leftrightarrow \Delta S_{\text{univ}} > 0$

ΔS ④ Définition quantitative à T° constante!

$\Delta S = q_{\text{rev}} / T$ où: ΔS : variation de S (J/K)

q_{rev} : chaleur transférée de manière réversible (J)

T : température (K)

⑤ Variation d'entropie lors du chauffage d'un système

On sait que $S = q_{\text{rev}} / T$ et que $q_{\text{rev}} = C_p T$. Alors on a

$$dS = \frac{C_p dT}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- ③ ΔS à T constant et avec un ΔV (ex: gaz pft)

On a $\Delta U = 0 = q_{rev} + w_{rev} \Rightarrow q_{rev} = -w_{rev}$

Or, $w_{rev} = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$ et $\Delta S = \Delta q_{rev}/T$

Ponc, $\Delta S = \frac{\Delta q_{rev}}{T} = \frac{-w_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ à $\Delta T = 0$

- ③ ΔS à T constante et avec un $\Delta P \neq 0$ (ex: gaz pft)

On sait que $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ et que $P_1 V_1 = P_2 V_2$
Loi de Boyle

On trouve alors :

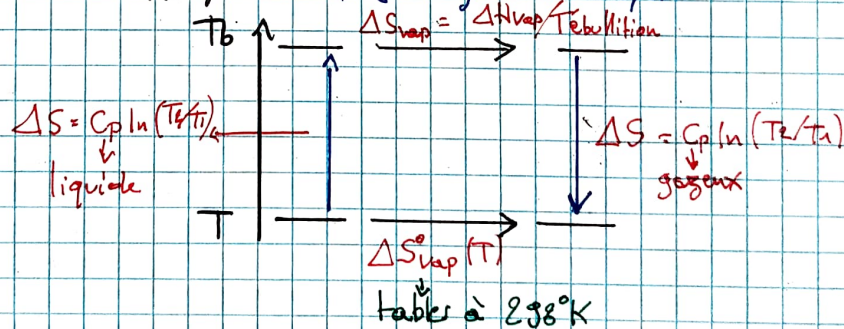
$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$ à $\Delta T = 0$

- ③ ΔS lors d'un changement d'état

→ à la T de transition, la T reste constante, et le transfert de chaleur est réversible

→ La transition se fait à P constante, donc la chaleur échangée est $\Delta H_{transition}$

→ Pour calculer $\Delta S^{\circ}_{transition}$, il faut faire un cycle :

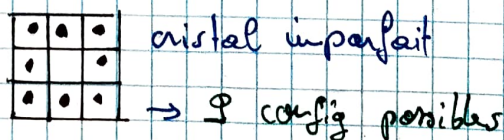
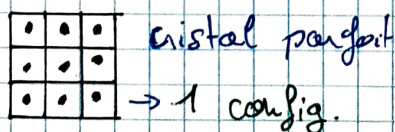


③ Règle de Trouton : $\Delta S^{\circ}_{vap} \approx 86 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ $V_{liquide}$ (sauf H_2O , NH_3 , ...)

ΔS°_{vap} ③ Entropie standard de vaporisation de corps purs au point d'ébullition

$\Delta S^{\circ}_{vap} = \frac{\Delta H^{\circ}_{vap}}{T_{éb}}$

- ③ Interprétation moléculaire de l'entropie



- ③ 3^e principe: " Les entropies de tous les cristaux parfait tendent $\rightarrow 0$ lorsque la T absolue $\rightarrow 0$

$\rightarrow$ Comme S est connu à $T = 0K$, on peut déterminer une valeur absolue de S

S ③ Entropie statistique $S = k \ln(W) = k \ln(\Omega)$

où: k = cste de Boltzmann

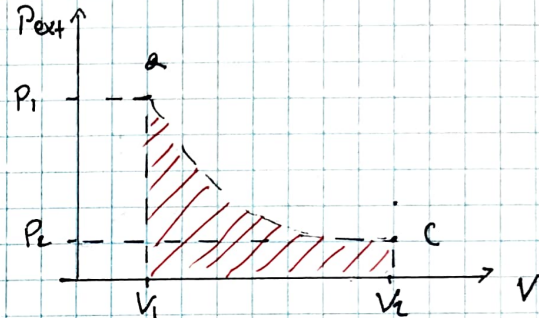
W = # de configuration possible

④ Détermination de l'entropie par le chemin réversible

$\rightarrow$ Rappel: $W_{rev} = -nRT \ln(V_2/V_1)$

à T constant: $\Delta U = 0 = Q_{rev} + W_{rev}$

$Q_{rev} = -W_{rev}$



Pour 1 particule de gaz pft, avec

$V_2 = 2V_1$: $\begin{array}{|c|} \hline \bullet \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \bullet \\ \hline \end{array} \rightarrow S_1 = k \ln(W_1), S_2 = k \ln(W_2)$

Donc $\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} = k \ln 2$

Pour N_A particules:

$\Delta S = k \ln(2^{N_A}) = N_A k \ln 2 = R \ln 2$ car $N_A \cdot k = R$

Sans restriction de volume:

$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ me pour n moles, $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$

Or, on sait que $Q_{rev} = -nRT \ln(V_2/V_1)$

Donc $\Delta S = nRT \ln(V_2/V_1) \rightarrow \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$

④ Réversible: l'univers est exactement le même à ce qu'il était avant le processus: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env} = 0$

④ Inversible: l'univers est différent après le processus cyclique.

$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env} > 0$

$\rightarrow$ Tout les processus réels sont irréversibles

$\rightarrow$ cf: machine de Carnot.

④ Calcul de l'entropie de réaction

$\rightarrow$ Les tables fournissent des valeurs absolues d'entropie de

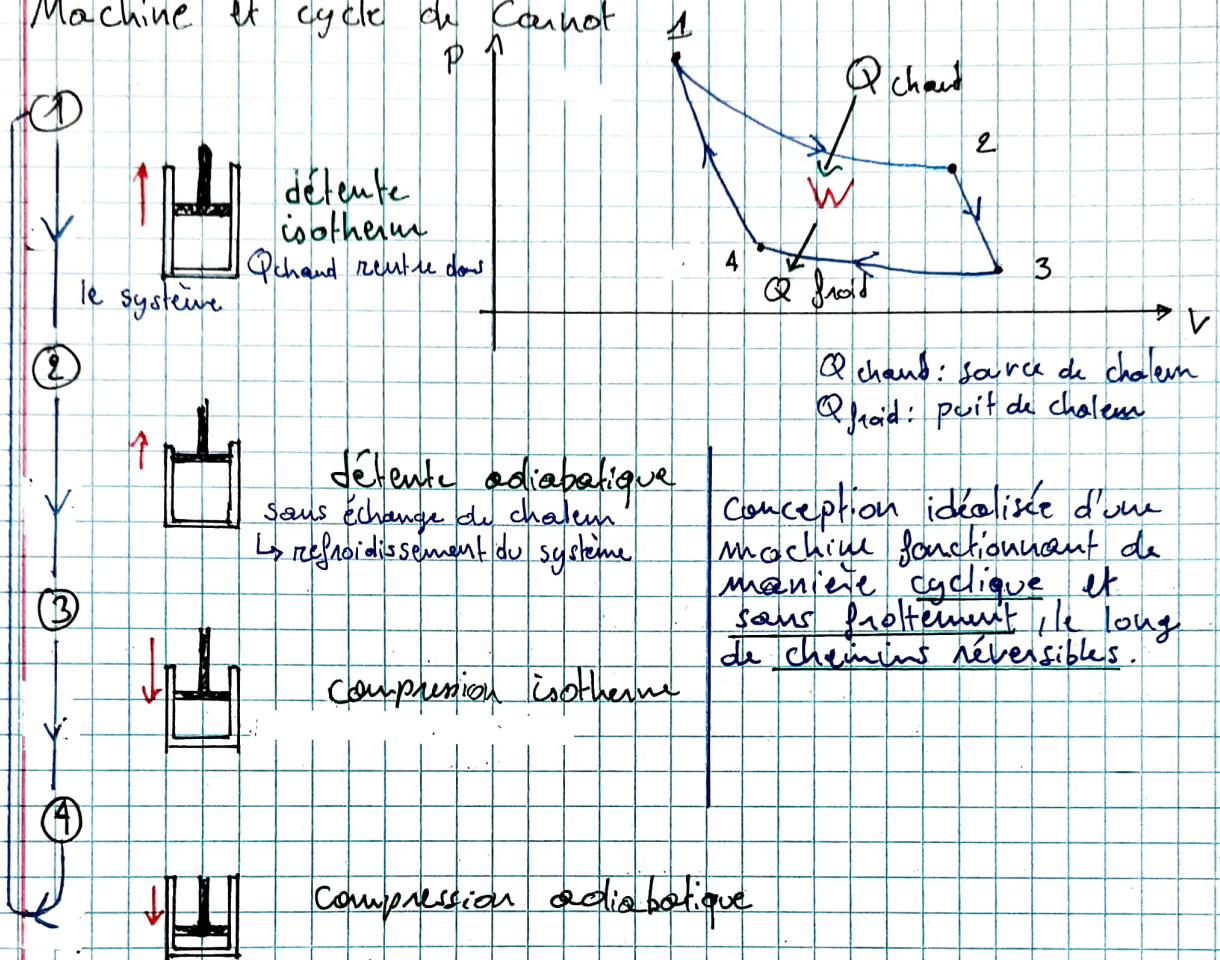
formation $S^\circ_{T_2} = S^\circ_{298K} + \int_{298K}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p S^\circ(\text{produit}) - \sum n_r S^\circ(\text{réactif})$$

pg S négative dans les tables

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{transition}}}{T_{\text{transition}}}$$

⑤ Machine et cycle de Carnot



⑥ Cycle où $\Delta U = 0$, donc $Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}} + W = 0$

η

$$\text{rendement } \eta = \frac{|W|}{Q_{\text{chaud}}} = 1 - \frac{Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}} \quad ①$$

Comme $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{env}} = 0 \Leftrightarrow \frac{Q_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}}} + \frac{Q_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}} = 0$ ②

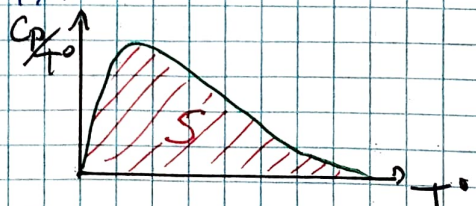
① et ②
et donc $\eta = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} \Rightarrow$ limite supérieur du rendement d'une machine fonctionnant entre 2 T° .

⑦ Synthèse:

→ Calculer l'entropie S: $S = k \ln(W)$,

→ Mesurer l'entropie S: (C_p en fct de T):

Graphique de C_p/T , puis calculer l'aire sous la courbe



5.2.2. Variations globales d'entropie

- $\Delta S_{univ} > 0 \rightarrow$ processus spontanée
- $\Delta S_{univ} < 0 \rightarrow$ processus inverse spontané
- $\Delta S_{univ} = 0 \rightarrow$ processus n'a pas tendance à se dérouler dans un sens ou dans l'autre.

⊙ Un processus exothermique engendre une augmentation de l'entropie de l'environnement

ex: oxydation du Mg: $2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$ à $25^\circ C$

$$\Delta S^\circ = -217 \text{ J/K}$$

$$\Delta H^\circ = -1202 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{syst} = -217 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{env} = \underbrace{\frac{-1,202 \cdot 10^6 \text{ J}}{298 \text{ K}}}_{\text{point de vue de l'environnement!}} = +4,03 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{univ} = -217 \text{ J/K} + 4,03 \cdot 10^3 \text{ J/K} = +3,81 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

⊙ Introduction d'une nouvelle grandeur:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env} = \Delta S_{syst} - \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Rightarrow -T \Delta S_{univ} = \Delta H - T \Delta S_{syst}$$

$$\rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S_{univ} \text{ à } p \text{ et } T \text{ constantes!}$$

↳ énergie libre de Gibbs

5.2.3 Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs (fonction d'état)

$$G = H - TS \quad [kJ \cdot mol^{-1}] \quad \text{p.d.v du système}$$

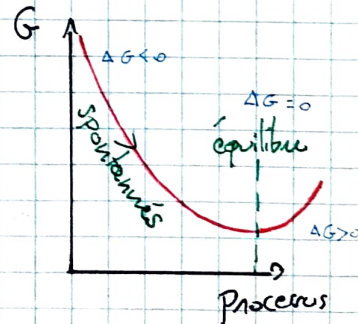
kJ/mol kJ/mol K

⊙ $\Delta G < 0 \Leftrightarrow \Delta S_{univ} > 0 \Leftrightarrow$ processus spontané

⊙ Du p.d.v du système: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

⊙ Spontanéité:

ΔH	ΔS	ΔG	spontanéité
-	+	-	spontané VT
+	-	+	inverse VT
-	-	?	oui si $T\Delta S < \Delta H$
+	+	?	oui si $T\Delta S > \Delta H$



ΔG° ⊙ Variation d'enthalpie libre ΔG°

57.

" ΔG° des réactifs dans leur état standard $\rightarrow$ produits dans leur état standard"

$$\Delta_r G^\circ = \sum n_p \Delta_f G^\circ (\text{produit}) - \sum n_r \Delta_f G^\circ (\text{réactif})$$

→ ΔG° ne trouve dans les tables seulement à 298 K.

$\Delta_r H_T^\circ$

⊙ Effet de T sur $\Delta_r H^\circ$: $\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298K}^\circ + \Delta C_p (T - 298K)$

$\Delta_r S_T^\circ$

⊙ Effet de T sur $\Delta_r S^\circ$:

$\Delta C_p \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

loi de Kirchhoff:

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298K}^\circ + \Delta C_p (\ln T - \ln 298)$$

$$= \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{298K}\right)$$

$\Delta_r G^\circ$

⊙ Variation d'enthalpie libre: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

⚠ si $C \neq 1 \text{ mol/L}$ et $P \neq 1 \text{ bar}$, $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$

ΔG

⊙ Enthalpie libre et équilibre

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q), \text{ où si } aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

8,314

avec Q le quotient réactionnel

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{P^c_C \cdot P^d_D}{P^a_A \cdot P^b_B}$$

→ Q devient la constante d'éq. lorsque le système est à l'équilibre K

→ ΔG détermine la spontanéité d'une réaction, par ΔG° !

K

⊙ Effet de T sur K:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \underbrace{\exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)}_{\text{constante}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}\right)$$

→ activité: $a = \frac{P}{P^\circ}$, souvent $\gamma = 1$ dans des "milieux dilués"

→ $\ln K = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \rightsquigarrow y = ax + b$ car $\Delta_r H^\circ$ et S° sont $\pm$ indépendants de T pour $\Delta T \ll T_0$

→ Remarque:

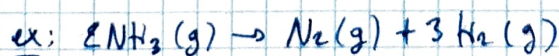
⊙ K est inversée si la réaction est inversée

⊙ Si une réaction est multipliée par n, $K' = (K)^n$

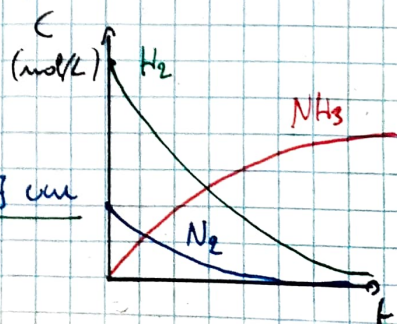
⊙ K n'a pas d'unité (convenir P en bar et C en mol/L)

⊙ Si on additionne des réactions, on multiplie les K

⊙ Réactions à l'équilibre



La réaction semble s'arrêter, mais en fait il y a une réaction inverse à la même vitesse



→ Tous les équilibres chimiques sont des équilibres dynamiques
 Ils peuvent donc s'adapter à une modif. de P, T, réactif, prod.
Equilibre et loi d'action de masse (Guldberg et Waage)

→ Rappel: $K_c = \frac{[C]^c [P]^d}{[A]^a [B]^b}$ et $\frac{P(C)^c P(D)^d}{P(A)^a P(B)^b} = K$

→ activité: substance activité

Δ gaz pft
 par d'unité
 par a soluté dilué

$a_i = P_i / P_a = P_i$ (pression partielle de i)

$a_i = [i] / [C_0] = [i]$ (molarité de i)

solide / liquide pur $a_i = 1$

① Relation entre K et K_c

En utilisant $P_i = \frac{n_i RT}{V} = RT[i]$, on obtient la relation

$K = (RT)^{\Delta n(g)} K_c$ avec $\Delta n(g)$ le # de moles de gaz produit
 $\downarrow$
 $0,08314 \text{ L} \cdot \text{bar}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

② adaptation des équilibres aux changements des conditions

→ Principe de Le Chatelier: "quand on applique une contrainte à un système en éq. dynamique, l'éq. a tendance à évoluer pour minimiser les effets de cette contrainte"

→ Equation / isochore de Van't Hoff: $\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

→ Catalyseur: augmente la v. de la réaction sans être consommé par celle-ci.

↳ affecte de la même manière la réaction directe et inverse

↳ n'affecte pas ΔG° ou K