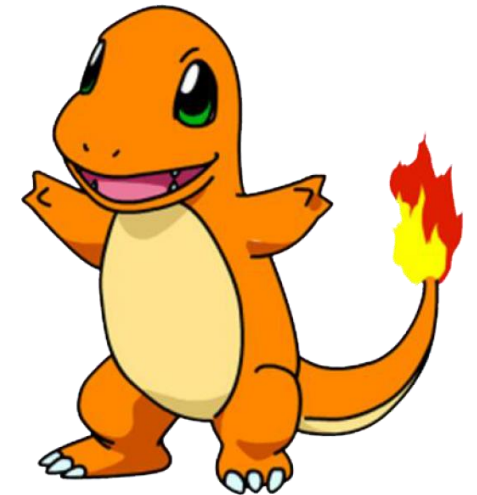


THERMODYNAMIQUE



Socca et H₂O



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

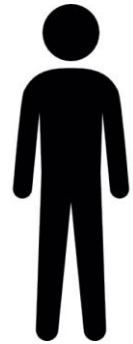
Système = Partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude thermodynamique.

→ 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 $\rightarrow P.V=n.R.T$

$P \rightarrow Pa$

$V \rightarrow m^3$

$n \rightarrow mol$

$R \rightarrow$ Constante des gaz parfaits $= 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$

$T \rightarrow K$

$Pa.m^3=Joules$

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. *Ex : $C_4H_8(g) + 6 O_2(g) = 4 CO_2(g) + 4H_2O(l)$*

☠ **Réaction de dissociation** : Dissociation d'une espèce chimique par rupture d'une ou plusieurs liaisons. *Ex : $\text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{Cl}\cdot(\text{g})$*

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

III) Etat standard

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

$$P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

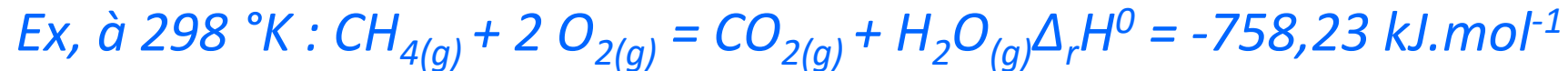
👉 **Etat standard** : L'état physique du constituant à P^0 et à la température T considérée en °C ou °K.

👉 **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**.*

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.

→ Règles particulières:

- **Gaz rare** : gaz seul monoatomique
- **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 **cristal 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.

		($Q \propto m$; $Q \propto \Delta T$)
👉 $Q_p = n.C_p.\Delta T = m.c_p.\Delta T$	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"><u>Cas du gaz parfait:</u></div>	(si P constant)
👉 $Q_v = n.C_v.\Delta T = m.c_v.\Delta T$	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">$= \Delta H$ $= \Delta U$</div>	(si V constant)

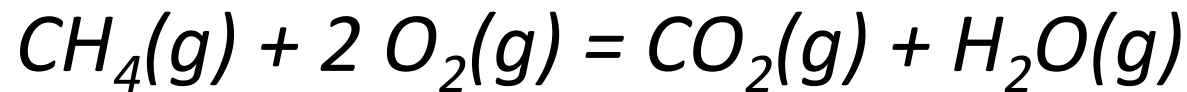
C (c) : capacité calorifique molaire (massique) $\rightarrow J.mol^{-1}.K^{-1}$ ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

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

D) Grandeur standard de réaction

- Pour 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.

Exemple à 298 K :



$$\Delta_r Z^0 = -758,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

👉 L'enthalpie standard de réaction à T et P constantes est égale à la chaleur de réaction.

$$\Delta_r H^0 = Q_R$$

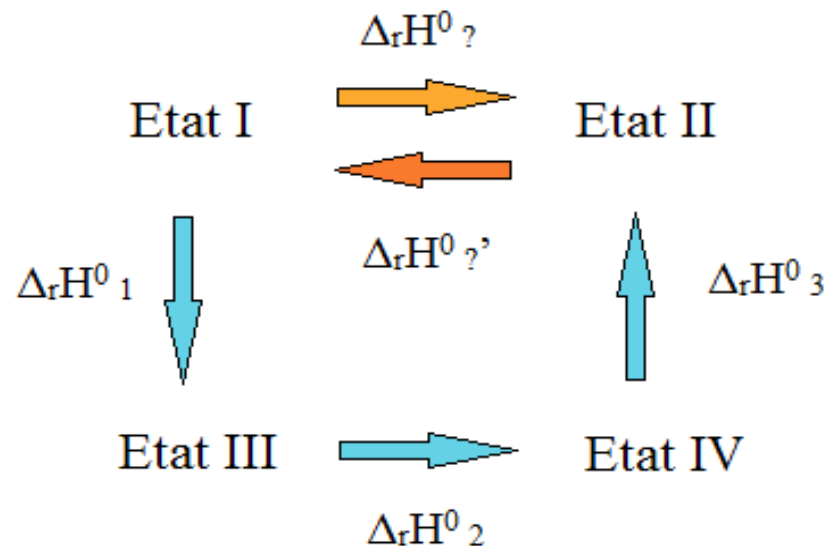
- $\Delta_r H^0 > 0$: réaction endothermique, elle absorbe de la chaleur.
- $\Delta_r H^0 < 0$: réaction exothermique, elle cède de la chaleur.
- $\Delta_r H^0 = 0$: réaction athermique, elle n'échange pas de chaleur.

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**.



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

$$- \Delta_r H^0_0 ? = \Delta_r H^0_0 ?'$$



Loi de Kirchhoff:

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

\rightarrow Déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une température T_2 quelconque,
connaissant sa valeur à une température T_1

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \Delta T. (\sum \nu. Cp_{finaux} - \sum \nu. Cp_{initiaux})$$

$\rightarrow Cp$: capacité calorifique

$\rightarrow \nu$: coef. stœchiométrique

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

(un exemple d'application à la fin...)

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



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

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

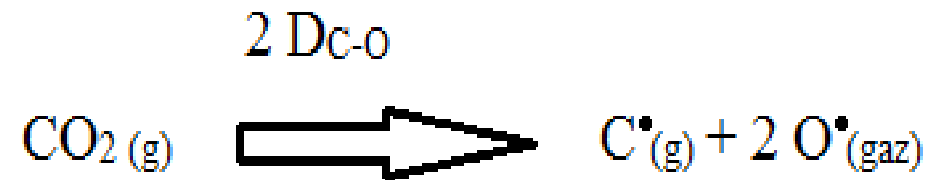
- $\Delta_f H^0$ d'un **corps pur simple** dans son état standard de référence est **nulle**.

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^\bullet et B^\bullet gazeux:

$$D_{A-B} = \Delta_r U^0(0\text{ K}) \simeq \Delta_r H^0(T)$$



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

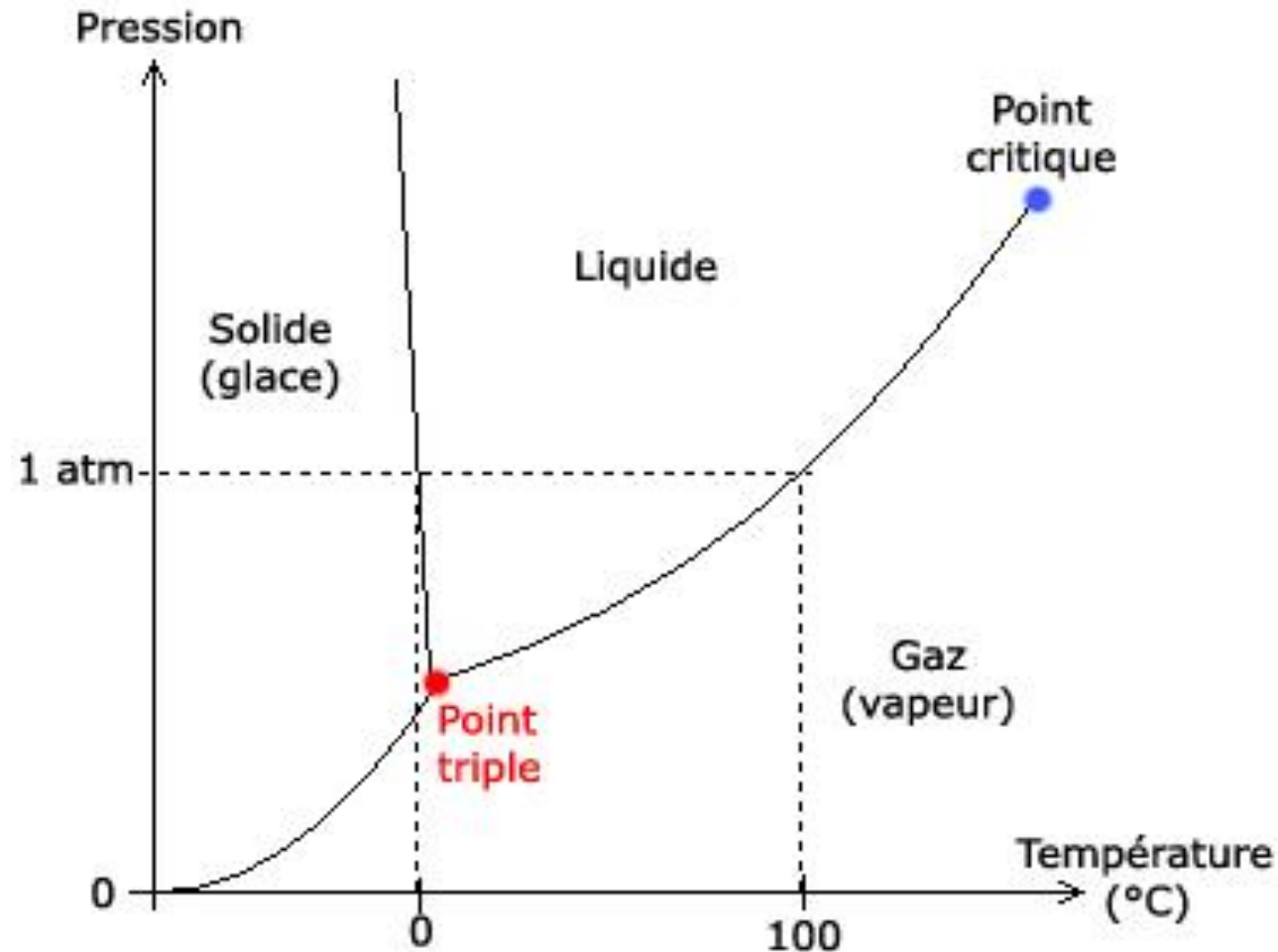


GAZEUX

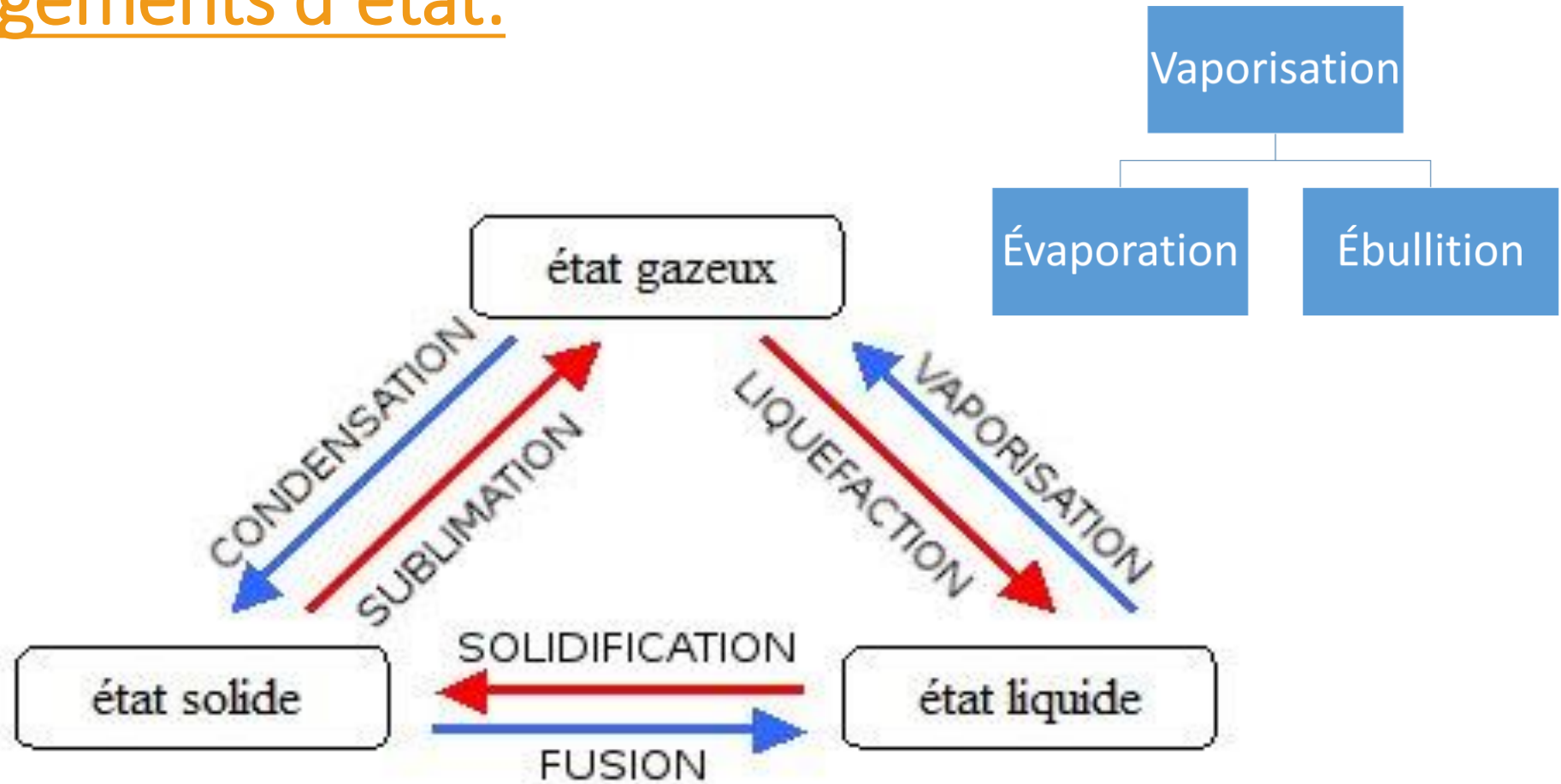


Le point triple est le point où les trois états coexistent à l'équilibre.

→ Pour l'eau : **6,11 mbar** et **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 → $\Delta_{\text{fus}} H^0 = L_F$ Enthalpie molaire standard de **fusion**
- Liquide → gaz → $\Delta_{\text{vap}} H^0 = L_V$ Enthalpie molaire standard de **vaporisation**
- Solide → gaz → $\Delta_{\text{sub}} H^0 = L_S$ 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 : $\Delta S_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta S_{finaux}^0 - \sum \nu \cdot \Delta S_{initiaux}^0$*

B) Prévoir l'évolution d'un système isolé

❖ 2 fonctions d'état extensive :

❖ L'enthalpie libre (G) P et T constants

❖ L'énergie libre (F) V et T constants

$$G = H - TS \qquad \Delta G = Q - T.\Delta S$$

$$F = U - TS \qquad \Delta F = \Delta U - T.\Delta S$$

❖ Prévoir l'évolution → le plus souvent à P constante (P_{atm}) :

On utilise plus souvent **G**!

Enthalpie libre molaire standard de réaction:

❖ Enthalpie libre molaire standard de réaction:

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

❖ 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 à 325K 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) À 375K, $\Delta_r H^0 = 361500 \text{ J.mol}^{-1}$
- E) Toutes les propositions sont fausses

• Correction QCM 1 :

A) $\Delta_r G^0 = 41617 \text{ kJ}$

B) $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = 342 - 325 \cdot 127 = - 40933 \text{ kJ}$

C) La réaction est spontanée car $\Delta_r G^0 < 0$

D) À 375K, $\Delta_r H^0 = 361500 \text{ J}$

Loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^0(375) = \Delta_r H^0(325) + \Delta T \cdot (\sum \nu \cdot Cp_{finaux} - \sum \nu \cdot Cp_{initiaux})$$
$$= 342000 + 50 \cdot (450 + 3 \cdot 170 - (250 + 320))$$

E) Toutes les propositions sont fausses

MERCI POUR VOTRE ATTENTION

BON COURAGE!

