

SEANCE 11

Objectifs : Savoir formuler le premier principe de thermodynamique ; savoir appliquer la loi de Hess aux réactions chimiques ; comparer l'enthalpie de formation et l'énergie de liaison. Savoir interpréter la variation de l'entropie lors d'une transformation ; généraliser l'utilisation de l'énergie libre A et l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) G pour la prévision des possibilités des transformations.

Consignes/Activités d'introduction : Connaitre les fonctions d'état, utiliser ces fonctions d'état pour la détermination de l'effet énergétique d'une réaction. Discuter le deuxième et le troisième principe de thermodynamique, notion de l'entropie, l'enthalpie libre et l'énergie libre, la possibilité d'une transformation

Contenu : Chapitre 4 Le premier, le deuxième et troisième principe de thermodynamique

Notions de thermodynamique : Premier principe de thermodynamiques, les fonctions d'état du système : l'énergie interne, l'enthalpie, la loi de Hess et ces applications. Le deuxième et le troisième principes de thermodynamique, notion de l'entropie, l'enthalpie libre et l'énergie libre, la possibilité d'une transformation

Activités :

1. Définir les fonctions d'état
2. Déterminer l'effet énergétique d'une réaction en utilisant les méthodes des combinaisons linéaires, de cycle de Hess et la loi de Hess,
3. Comparer l'utilisation de l'enthalpie de formation et de l'énergie de liaison dans les calculs de l'effet énergétique d'une réaction,
4. Définir le deuxième et troisième principes de thermodynamique et la notion de l'entropie,
5. Définir de l'énergie libre A et l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) G et appliquer leurs valeurs pour la prévision des possibilités des transformations,
6. Faire les exercices d'application :
 - Calculer la variation de l'entropie,
 - Calculer la variation de l'énergie de Gibbs,
 - Prévoir la possibilité d'une réaction.

4.1 Enoncé du premier principe

Le premier principe est le principe de conservation de l'énergie. Il postule l'existence d'une fonction d'état U appelée Energie interne et peut être annoncé de deux façons :

- l'énergie interne d'un système isolé est constante ;
- au cours d'une transformation, l'énergie interne d'un système s'accroît de quantité de chaleur Q et de travail W, que le système reçoit de l'extérieur.

Pour une transformation infinitésimale :

$$dU = dQ + dW$$

Pour une transformation finie entre deux états initial et final du système :

$$U_f - U_i = Q + W$$

A partir du premier principe on définit la deuxième fonction d'état H appelée Enthalpie du système en ajoutant à l'énergie interne du système le produit de la pression P et du volume V : $H = U + PV$
 Au cours d'une transformation amenant le système de l'état initial à l'état final on aura :

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

4.2 Capacité calorifique

La capacité calorifique d'un système est la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour que sa température augmente d'1 degré.

A $V=\text{const}$: $c_v = (\delta U / \delta T)_v = (\delta Q_v / \delta T)_v$

A $P=\text{const}$: $c_p = (\delta H / \delta T)_p = (\delta Q_p / \delta T)_p$

La variation de l'énergie du système lorsque sa température passe de T_i à T_f

A $V=\text{const}$ $dU = c_v dT$

A $P=\text{const}$ $dH = c_p dT^1$

On définit également les capacités calorifiques par unité de quantité de matière :

- capacité calorifique molaire à $V=\text{const}$: $C_v = c_v / n$;
- capacité calorifique molaire à $P=\text{const}$: $C_p = c_p / n$;
- capacité calorifique massique à $V=\text{const}$: $C_v = c_v / m$;
- capacité calorifique massique à $P=\text{const}$: $C_p = c_p / m$.

4.3 Effet thermique

Soit une réaction chimique : $aA + bB = cC + dD$

où :

a, b, c, d - coefficients stœchiométriques ;

A, B - réactifs de la réaction ;

C, D - produits de la réaction.

L'effet thermique de cette réaction est la quantité d'énergie absorbée ou dégagée lors de la réaction se produisant à $T=\text{const}$ et soit à $V=\text{const}$ ou à $P=\text{const}$:

$$Q_v = \Delta U \qquad Q_p = \Delta H$$

Convention de signe :

$\Delta H > 0$ – réaction endothermique ;

$\Delta H < 0$ - réaction exothermique ;

$\Delta H = 0$ - réaction athermique.

4.4 Loi de Hess

L'effet thermique d'une réaction isobare ou isochore ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système à $T=\text{const}$.

On peut opérer sur les équations des réactions affectées d'effets thermiques correspondants de la même façon qu'avec des équations algébriques.

L'effet thermique global de la réaction est la somme algébrique des effets thermiques des réactions intermédiaires.

¹ Pour déterminer l'énergie interne et l'enthalpie on utilise les capacités calorifiques molaires

L'effet thermique d'une réaction inverse est égal au celui de la réaction directe changé de signe :
 $\Delta H_{\text{inv}} = -\Delta H_{\text{dir}}$

Lorsque les coefficients stœchiométriques d'une réaction sont multipliés par un facteur K l'effet thermique de la réaction est également multiplié par K : $\Delta H' = K \Delta H$.

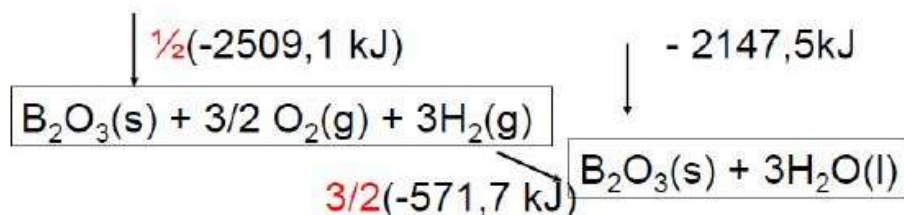
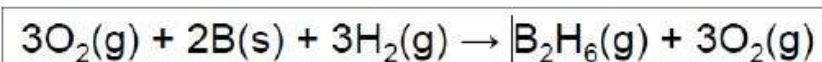
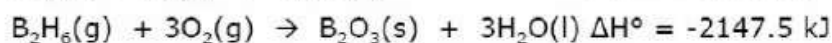
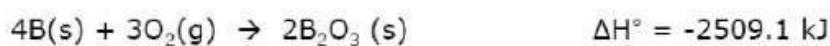
Pour effectuer les calculs thermodynamiques il faut que les enthalpies se rapportent aux mêmes conditions appelées conditions standard :

- une température déterminée, 25° C ;
- une pression égale à 1 atm.

Pour effectuer les calculs thermodynamiques on utilise deux méthodes :

- Cycle de Hess

$$\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{H}_6)_g = ?$$



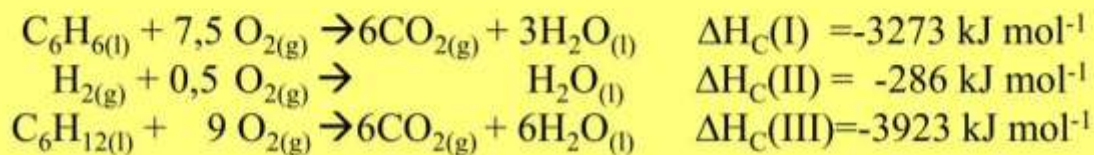
$$\Delta H_f^\circ(\text{B}_2\text{H}_6)_g = 135,4 \text{ kJ}$$

33

- Méthode des combinaisons linéaires



Admettons que nous connaissions les enthalpies de réactions :



La réaction demandée peut être obtenue en combinant I, 3*II et en inversant III.

Donc : $\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H_{\text{C}}(\text{I}) + 3\Delta H_{\text{C}}(\text{II}) - \Delta H_{\text{C}}(\text{III})$

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = -3273 - 3 \cdot 286 + 3923 = -208 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.5 Enthalpie standard d'une réaction et enthalpie standard de formation

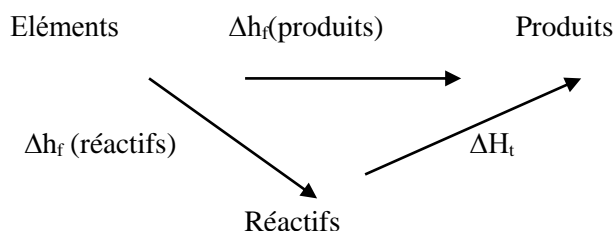
Enthalpie standard d'une réaction est l'enthalpie d'une réaction lorsque les réactifs et les produits de la réaction se trouvent dans leur l'état standard

Enthalpie standard molaire de formation du composé B, notée $\Delta h_f(B)$ est la variation de l'enthalpie au cours de la réaction de formation d'une mole de composé B dans un état physique donné à partir des éléments pris dans leur état standard.

De cette définition il résulte que l'enthalpie de formation des éléments dans leur état standard est nulle.
Exemples : $\Delta h_f(\text{graphite}) = 0$; $\Delta h_f(\text{O}_2) = 0$.

Enthalpie standard d'une réaction est égale :

$$\Delta H_t = \sum v \Delta h_f(\text{produits}) - \sum v \Delta h_f(\text{réactifs})$$



4.6 Variation de l'effet thermique d'une réaction en fonction de température

1. L'effet thermique de la réaction se produisant à P=const et à la température T, à partir de l'effet thermique de cette réaction à T=298°K

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

où : ΔC_p - différence des capacités calorifiques molaires à P=const des corps compte tenu de leur coefficients stœchiométriques.

2. L'effet thermique de la réaction se produisant à V=const et à la température T, à partir de l'effet thermique de cette réaction à T=298°K

$$\Delta U_T = \Delta U_{298} + \int_{298}^T \Delta C_v dT$$

Dans l'intervalle de températures assez grandes les capacités calorifiques varient en fonction de la température. Cette variation peut être exprimée par les équations empiriques suivantes :

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad \text{ou} \quad C_p = a + bT + c'/T^2.$$

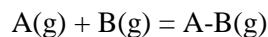
Dans le cas de changement d'état il faut tenir compte de l'enthalpie de transition et de la nouvelle valeur de la capacité calorifique.

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T1} + \int_{T1}^{T_e} \Delta C_p dT + \Delta H_e + \int_{T_e}^{T2} \Delta C'_p dT$$

où : ΔH_e - Enthalpie standard de transition ;
 T_e - température de changement d'état.

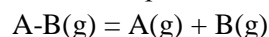
4.7 Energie de liaison

Energie de liaison covalente est l'énergie dégagée lors de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes pris à l'état gazeux selon la réaction suivante :



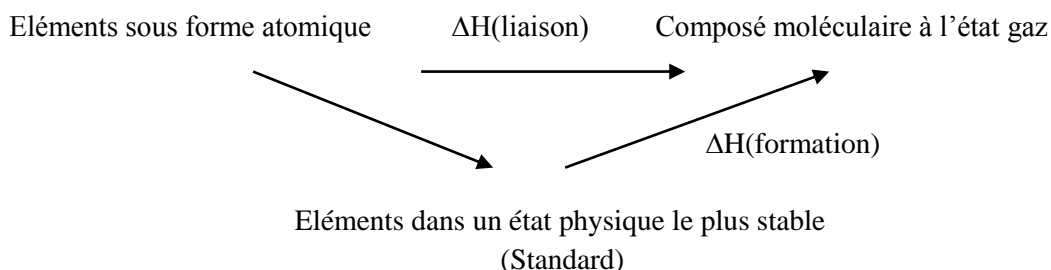
L'énergie de liaison est négative.

L'énergie de dissociation correspond à la réaction inverse :



Elle est égale en valeur absolue à l'énergie de liaison, mais de signe opposé.

Relation entre l'énergie de liaison et l'enthalpie de formation :



4.8 Enoncé du deuxième principe

Le deuxième principe permet de classer les processus en transformations spontanées s'effectuant de manière naturelle sans que le système reçoive de l'énergie du milieu extérieur et non spontanées.

On distingue également :

- transformation réversible, à l'issue de laquelle le système peut revenir dans son état initial sans aucune modification du milieu extérieur ;
- transformation irréversible, à l'issue de laquelle le système ne peut revenir spontanément à l'état initial. Toutes les transformations naturelles sont des transformations irréversibles.

Le deuxième principe définit une fonction d'état Entropie S d'un système qui permet de prévoir la possibilité du processus thermodynamique.

$$dS = \delta S_{ex} + \delta S_{in}$$

δS_{ex} terme correspondant aux échanges entre le système et le milieu extérieur

δS_{in} terme correspondant à l'évolution interne du système.

Enoncé : Pour tout système fermé, le terme d'échange avec le milieu extérieur qui figure dans le bilan de l'entropie est égal par définition à la quantité de chaleur reçue divisée par la température du milieu extérieur qui fournit ou reçoit de la chaleur.

Le terme correspondant à l'évolution interne du système est obligatoirement positif ou nul :

$$\delta S_{in} \geq 0.$$

On définit $dS \geq dQ/T$ correspondant à δS_{ex}

L'entropie créée à l'intérieur du système est nulle lorsque la transformation est réversible : $\delta S_{in}=0$

Pour une transformation réversible finie entre deux états initial et final la variation de l'entropie est :

$$\Delta S = S_f - S_i = \int dQ_r/T$$

4.9 Critères d'évolution d'un système isolé

Lorsqu'un système isolé subit une transformation, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est nulle.

Dans le cas d'une transformation réversible $dQ_r=0$; $\delta S_{in}=0$ et $dS=0$.

Le processus réversible s'effectue à l'entropie constante dans le système isolé.

Dans le cas d'une transformation irréversible $dQ_{ir}=0$, $\delta S_{in}>0$ et $dS=dQ_{ir}/T + \delta S_{in}$, donc $dS>0$. Il y a création de l'entropie à l'intérieur du système.

Pour qu'un processus se produise spontanément dans un système isolé il faut qu'il corresponde à une augmentation de l'entropie $dS>0$. L'entropie peut être utilisée comme critère de spontanéité des transformations dans un système isolé.

4.10 Calcul de la variation de l'entropie lors d'une transformation

- Une mole de gaz parfait :

$$dS = dQ/T$$

$$dQ = dU - dW$$

$$dU = dH - d(PV) \quad dQ = C_p dT - V dP \quad dS = C_p dT/T - R dP/P$$

$$dU = C_v dT \quad dQ = C_v dT + P dV \quad dS = C_v dT/T + R dV/V \quad (PV=RT)$$

- Une mole d'une substance condensée :

$$dS = C_p dT/T$$

- Changement de phase : $dS = dH/T$

4.11 Troisième principe

Énoncée : L'entropie de toutes les substances cristallisées parfaitement est la même à zéro absolu, elle est nulle à cette température.

Exemple : la température d'une mole de substance augmente de 0°K à T °K à P=const

0° K → échauffement → T fusion → échauffement → T ébullition → échauffement → T

$$\Delta S = S_t - S_o = \int_0^{T_f} \frac{Cp(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{Cp(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T \frac{Cp(g)dT}{T}$$

$S_o = 0$

4.12 Entropie d'une réaction chimique

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une réaction chimique peut être calculée selon la loi de Hess

L'entropie standard d'une réaction est égale à la somme des entropies std des produits diminuée de la somme des entropies std des réactifs :

$$\Delta S_r = \sum \nu S_t(\text{produits}) - \sum \nu S_t(\text{réactifs})$$

L'entropie std de formation d'un composé AB est égale à son entropie absolue diminuée des celles des éléments A et B.²

$$\Delta S_f = S_t(AB) - S_t(A) - S_t(B).$$

4.13 Energie libre A et Enthalpie libre G.

Pour un système fermé³

Transformation irréversible

$$\delta S_{ex} = \delta Q_{ir}/T ; \delta S_{in} > 0$$

$$dS > \delta Q_{ir}/T$$

$$Q_{rev} - T\Delta S < 0$$

P= const T=const

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

G=H-TS enthalpie libre

$$dG = dH - TdS - SdT \quad dT=0$$

dG<0 critère de spontanéité

Transformation réversible

$$\delta S_{ex} = \delta Q_r/T ; \delta S_{in} = 0$$

$$dS = \delta Q_r/T$$

$$Q_{rev} - T\Delta S = 0$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

dG=0 critère d'équilibre

V=const T=const

$$\Delta U - T\Delta S < 0$$

A=U-TS énergie libre

$$\Delta U - T\Delta S = 0$$

² L'entropie d'un corps, quel que soit son état n'est pas nul sauf 0°K

³ Définition des systèmes isolé, fermé, ouvert

$$dA = dU - TdS - SdT \quad dT=0$$

$$dA = dU - TdS$$

$dA < 0$ critère de spontanéité

$dA = 0$ critère d'équilibre

4.14 Enthalpie libre d'une réaction

L'enthalpie libre std de formation d'un composé ΔG_{ft} est la variation de l'enthalpie libre lors de la formation à l'état std d'une mole de ce composé à partir des éléments qui le constituent.

L'enthalpie libre std de formation des éléments est nulle.

L'enthalpie libre std d'une réaction est la somme des enthalpies libres de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs :

$$\Delta G_t = \sum \nu \Delta G_{ft}(\text{produits}) - \sum \nu \Delta G_{ft}(\text{réactifs})$$

4.15 Critères d'évolution des réactions chimiques à P et T constantes

Réaction	Signe			
	ΔH	ΔS	ΔG	transformation
exothermique	-	+	-	spontanée
endothermique	+	-	+	non spontanée
exothermique	-	-	?	Spontanée à basse température
endothermique	+	+	?	Spontanée à haute température