

CH5: PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUES

5.1 : 1^e 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

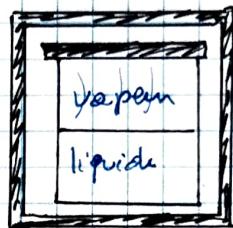
ouvert

vapour
liquide

fermé

vapour
liquide

isolé (ex: univers)



Echange d'E et de matière avec l'environnement

Echange d'E avec l'environnement

aucun échange avec l'environnement

→ Type de transformations

① isobare : à pression constante

② isotherme : à T° constante

③ isochore : à volume constante

④ 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 ($\Delta H > 0$)

⑤ Variable / fonction d'état : grandeur macroscopique nécessaire à la description d'un système

ex: masse, T° , E , P , C , V , ...

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

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

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

→ Variable intensive : indépendante de la taille

→ Energie: ce qui permet de produire

④ Un travail, un art, lumières, chateaux, ..

→ Chalcocite: transfert d'E causé par une ST°

$$E_{\text{ext}} \quad \textcircled{O} \text{ Energie externe: } E_{\text{ext}} = mgh + \frac{1}{2}mv^2 \\ = U + K$$

$E_{\text{int}} = U$ ◉ Energie interne: addition de:

Liasons chimique et Interaction intermoléculaire

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

$\rightarrow \cup$ pas absolu, on mesure alors $\Delta \cup$

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

① Chaleur et travail

Q Quantité de chaleur échangée :

$$Q_p = n C_p \Delta T \quad \text{et} \quad Q_v = n C_v \Delta T$$

↳ Capacité calorifique

at pressure constante (J/mol K)

↳ Capacité calorifique à volume cst.

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

⑥ Rappel: \rightarrow gaz diatomique à "bonne" température: $C_p - C_v = R$
 \hookrightarrow pas de vibration

$$\rightarrow \text{Pour un solide : } C_p \approx C_V = 3R \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

w

④ Le travail \exists qd on déplace un objet en s'opposant à une F contrarie.

$W = F \cdot d$ et $P = F/S \rightarrow W = \text{premier} \cdot \text{Volume}$

$$W_{\text{Système}} = -P_{\text{ext.}} \Delta V \quad \triangleq \text{pdV du système} \Rightarrow W \text{ négatif.}$$

→ au niveau microscopique

$[J]$ \leftarrow travail = mise en matrice ordonnée des particules d'un système

[J] \leftarrow chaleur = mise en mvt désordonné des particules d'un système

④ Principe de conservation du LE

→ l'univers est constant car l'univers est un système isolé

10

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

→ pour un système fermé

四

→ En thermodyn. V est la capacité à effectuer W_{av} à produire Q .

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

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

Ex :

1) Cas : diminution brutale irréversible

$\rightarrow a \rightarrow b$:

$W = 0$ car V constant

$\rightarrow b \rightarrow c$:

$$W = -P_{\text{ext}} (\Delta V) = [-P_{\text{ext}} (V_c - V_b)]$$

2) Cas : diminution infiniment lente réversible isotherme

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

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

$$W_{\text{rev}} = -nRT \int_{V_b}^{V_c} \frac{dV}{V} = [-nRT \ln \frac{V_c}{V_b}]$$

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

ou $\Delta U = \text{flux d'E. sous forme de chaleur à } V \text{ est.}$

5.1.2. Enthalpie : fonction d'état

$$H = U + PV \quad \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta PV + P\Delta V$$

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

↳ flux d'E à pression constante

④ Dans les expériences, ΔP et ΔV sont très faible et rares

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

$$\rightarrow \text{Si } \Delta n_{\text{gas}}, \text{ alors } \Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gas}} RT$$

⑤ Lien entre C_V et C_P

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \rightarrow \text{Donc pour un gaz parfait: } C_P = C_V + R$$

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

travail qu'une mole de gaz produit contre son environnement

① Détermination de l'enthalpie : calorimétrie

$$Q_p = C_p + \Delta T_{\text{chim}} \quad \text{et} \quad Q_{\text{elec}} = C_p \cdot \Delta T_{\text{elec}} = \frac{V \cdot E}{R} \rightarrow \begin{array}{l} \# \text{ de potentiel} \\ \downarrow \text{mesuré} \\ \downarrow \text{via la résistance} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{temps} \\ \downarrow \text{mesuré} \\ \text{résistance} \end{array}$$

où C_p est la capacité calorifique du calorimètre (= réaction + huile extérieur)

② Mélanger les réactifs et regarder leur 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,
 \downarrow
 peut importe le nombre d'étapes de la réaction.

ΔH en kJ
par en kJ/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 multipier : 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 où $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

→ Mé lange gazeux : mélange de gaz pur à $P = 1 \text{ bar}$

→ solution : $M = 1 \text{ mol/L}$

$\Delta_r H^\circ_{298K}$ ④ Ecriture : → $^\circ$ pour indiquer l'état standard

→ $298K$ pour préciser la T° (qui n'est PAS dans $^\circ$)

$\Delta_f H^\circ_{298K}$ ⑤ Enthalpie de formation : $\Delta_f H$ d'une substance est la variation d'enthalpie associé à la création d'une mole de cette substance à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état de référence.

⑥ 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

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

① Effet de la température sur $\Delta r H^\circ$

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

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

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

↪ table de C_p en Joules par en KJ

$$\hookrightarrow \# \text{ négligeable } \Delta r H_T^\circ \approx \Delta r H_{298K}^\circ$$

TIPS: ↪ c'est de Bay Haben

5.2 LE 2^e ET 3^e PRINCIPE

5.2.1 Entropie S : fonction d'état, extensive

② 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 systèmes)

→ 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

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

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 un augmentation de l'entropie de l'univers" $\Leftrightarrow \Delta S_{\text{univ}} > 0$

ΔS ④ Définition quantitative à T° constante!

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

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

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

- ④ ΔS à T constant, et avec un ΔV (ex: gaz pft)

On a $\Delta U = 0 = q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} \Leftrightarrow q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}}$

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

Donc, $\Delta S = \frac{\Delta q_{\text{rev}}}{T} = -\frac{W_{\text{rev}}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2/V_1}{T}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

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

- ④ 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 $P_1V_1 = P_2V_2$
Loi de Boyle

On trouve alors :

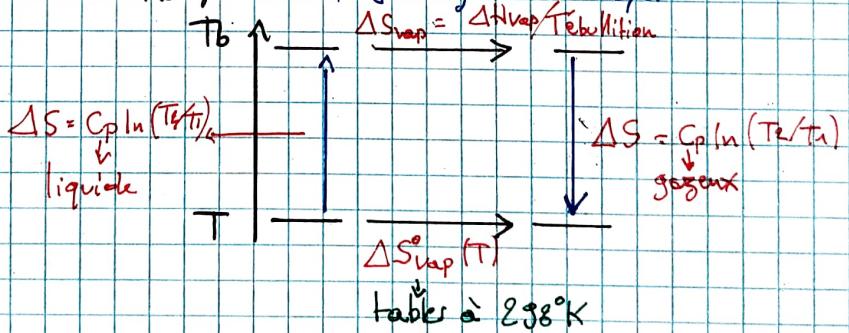
$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \text{ à } \Delta T = 0$$

- ④ ΔS lors d'un changement d'état

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

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

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



④ Règle de Trouton : $\Delta S^{\circ}_{\text{vap}} \approx 86 \text{ J/moleK}$ liquide (sauf H₂O, NH₃, ...)

- $\Delta S^{\circ}_{\text{vap}}$ ④ Entropie standard de vaporisation de corps purs au point d'ébullition

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

- ④ Interprétation moléculaire de l'entropie

•	•	•
•	•	•
•	•	•

cristal parfait

→ 1 config.

•	•	•
•	•	•
•	•	•

cristal imparfait

→ \geq config possibles

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

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

② Entropie statistique $S = k \ln(W) = k \ln(\Omega)$

où: k = conste de Boltzmann

$W = \#$ de configuration possible

③ Détermination de l'entropie par le chemin réversible

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

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

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

Pour 1 particule du gaz parfait, avec

$$V_2 = 2V_1 : \boxed{\bullet} \quad \boxed{\bullet} \rightarrow S_i = k \ln(W_i), S_2 = k \ln(W_2)$$

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

Pour N_A particules:

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

Sans restriction de volume:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{ne pour } n \text{ molles, } \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

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

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

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

⑤ Irréversible: l'univers est différent après le processus cyclique.

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

\rightarrow Tous les processus réels sont irréversibles

\hookrightarrow cf: machine de Carnot.

⑥ Calcul de l'entropie de réaction

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

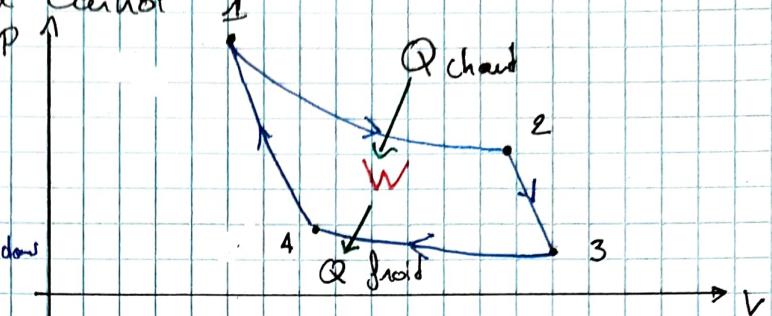
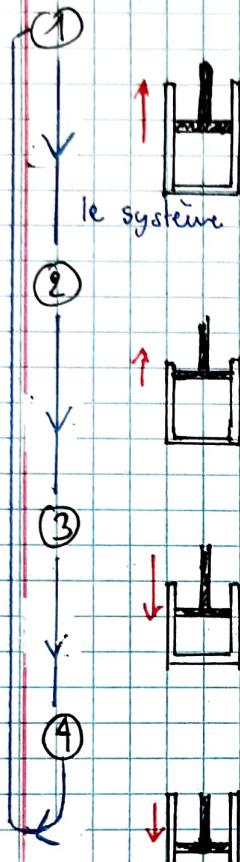
Réaction

$$S^\circ_{T_2} = S^\circ_{150\text{K}} + \int_{150\text{K}}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

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

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

○ Machine et cycle du Carnot



Qchaud: source de chaleur
Qfroid: puit de chaleur

Conception idéalisée d'une machine fonctionnant de manière cyclique et sans frottement, le long de chemins réversibles.

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

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{chaud}}} = 1 + \frac{Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}} \quad \textcircled{2}$$

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

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

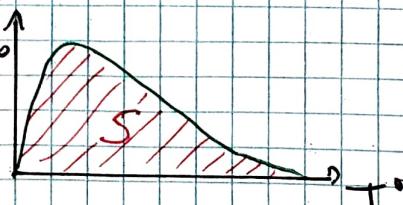
○ Synthèse :

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

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

Graphe de C_p/T , puis calculer

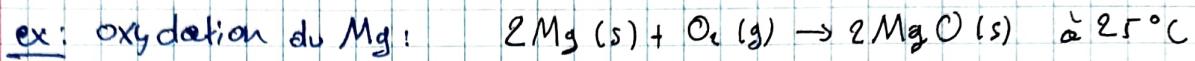
l'aire sous la courbe



5.2.2. Variations globales d'entropie

- $\Delta S_{\text{univ}} > 0 \rightarrow$ processus spontané
- $\Delta S_{\text{univ}} < 0 \rightarrow$ processus inverse spontané
- $\Delta S_{\text{univ}} = 0 \rightarrow$ 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



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

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

$$\Delta S_{\text{env}} = -\frac{-1,202 \cdot 10^6 \text{ J}}{298 \text{ K}} = +4,03 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

point de vue de l'environnement!

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

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

○ Introduction d'une nouvelle grandeur:

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

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

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

↳ énergie libre de Gibbs

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

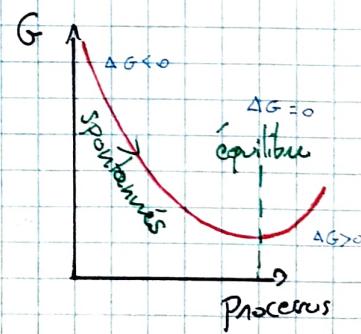
$$G = H - TS \quad [\text{kJ mol}^{-1}] \quad \text{pdr du système}$$

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

○ Du pdr du système: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

○ Spontanéité:

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



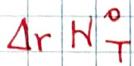
$$\Delta G^\circ$$

○ Variation d'enthalpie libre ΔG°

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

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

$\rightarrow \Delta r G^\circ$ se trouve dans les tables seulement à 298K.



○ Effet du T sur $\Delta r H^\circ$: $\Delta r H_T^\circ = \Delta r H^\circ_{298K} + \Delta C_p (T - 298K)$



○ Effet de T sur $\Delta r S^\circ$:

loi de Kirschhoff: $\Delta r S_T^\circ = \Delta r S_{298K}^\circ + \Delta C_p (\ln T - \ln 298)$

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



○ 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 $P \neq 1\text{bar}$, $\Delta r G \neq \Delta r G^\circ$



○ Enthalpie libre et équilibre

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

$\downarrow 8,314$

avec Q le quotient réactionnel

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

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

$\rightarrow \Delta G$ détermine la spontanéité d'une réaction, par ΔG° !



○ Effet de T sur K:

$$K = \exp \left(- \frac{\Delta r G^\circ}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta r S^\circ}{R} \right) \cdot \exp \left(- \frac{\Delta r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \right)$$

constante

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

$$\rightarrow \ln K = - \frac{\Delta r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta r S^\circ}{R} \rightsquigarrow y = ax + b \text{ car } \Delta H^\circ \text{ et } S^\circ \text{ sont } \pm \text{ indépendant de } T \text{ pour } \Delta r G^\circ$$

\rightarrow Remarque:

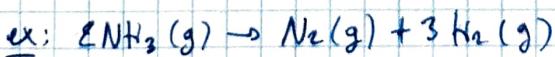
○ K est inversée si la réaction est inversée

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

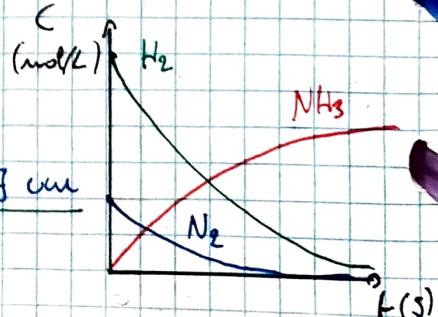
○ K n'a pas d'unité (convention P en bar et C en mol/L)

○ 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



→ Tout les équilibres chimiques sont des équilibres dynamiques
↳ Ils peuvent donc s'adapter à une modif. de P, T, réactifs, prod.

Equilibre et loi d'action de masse (Guldberg et Waage)

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

→ activité: substance activité

gaz pur

par unité

soluté dilué

par α

solide / liquide pur

$\alpha_i = P_i / P_0 = P_i$ (pression partielle de i)

$\alpha_i = [i] / [C_0] = [i]$ (molarité de i)

$\alpha_i = 1$

④ Relation entre K et K_c

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

$$K = (RT)^{\Delta n(g)} K_c$$

↓
 $0,08314 \text{ L} \cdot \text{bar}^{-1} \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

⑤ Adaptation des équilibres aux changements des conditions

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

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

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

↳ affecte du la m^e manière la réaction directe et inverse

↳ n'affecte pas ΔG° ou K