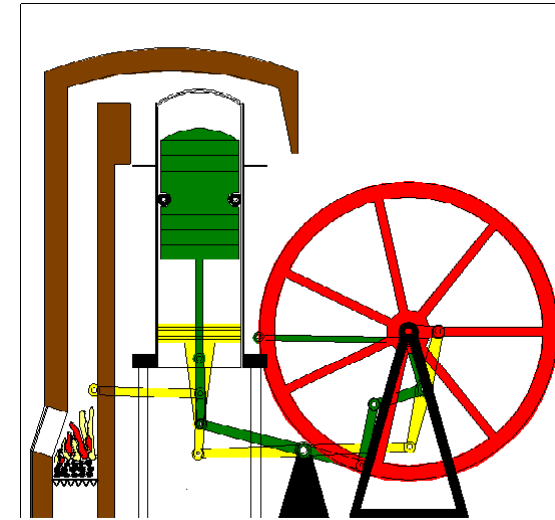


Thermodynamique

- Introduction
- Définitions - conventions
- Premier principe
- Deuxième principe



MACHINE A MOTIVER

Pour se remonter le moral, Zeno va à la fenêtre (A), relève le store (B), ce qui permet au soleil de faire fondre un bloc de glace (C). L'eau goutte dans la poêle (D) et à travers le tuyau (E) tombe dans le seau (F). Sous le poids du seau, la corde (G) se tend, guidant le marteau (H) sur les ciseaux (I), ce qui coupe le fil (J) aidant le poids (K) à tomber dans les filets (L). La poignée du filet pivote contre la boule (M), ce qui fait tomber le cactus (N), qui perce le ballon rempli d'eau (O). L'eau douche le chat (P) qui bondit en avant, tirant sur le fil (Q) attaché au levier (R), ce qui amène la chaussure (S) à se balancer et à motiver brusquement Zeno.

□ Thermodynamique

- physique
- technique
- chimique

□ Principes

- Principe Zéro : la notion d'équilibre thermique
- 1^{er} Principe : le caractère conservatif de l'énergie
- 2^{ème} Principe : la notion d'irréversibilité et le concept d'entropie
- 3^{ème} Principe : les propriétés de la matière au voisinage du zéro absolu

□ Approche

- macroscopique
- microscopique

□ Thermodynamique chimique

- Ce qui est intéressant face à une réaction chimique
 - Prévoir dans quel sens elle se fera ou elle évoluera
 - Prévoir si elle aboutira à un équilibre
 - Prévoir la composition à l'équilibre

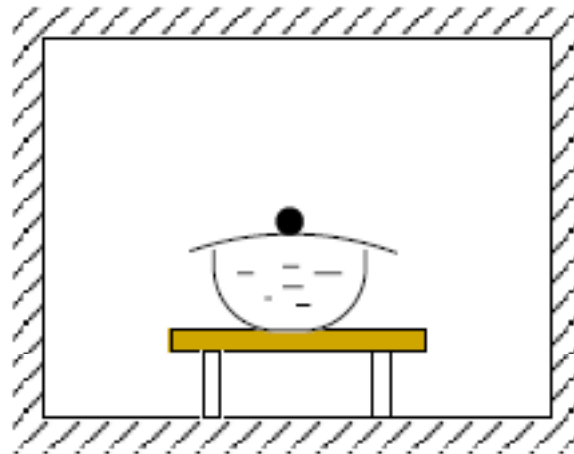
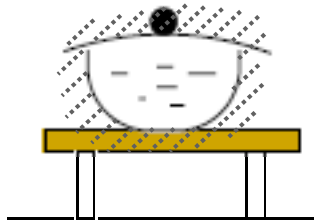
- Réponse : la thermodynamique

- Attention on ne prévoit pas la vitesse (peut être infiniment lente)

Définitions – conventions

□ Notion de système

- Système = ensemble d'objets ou de substances qui :
appartiennent à un domaine de l'espace
sont soumises à l'étude
- Ce qui n'est pas le système constitue le milieu extérieur.
- Ensemble [système + milieu extérieur] = univers



il est impossible d'élaborer un raisonnement thermodynamique sans d'abord parfaitement définir un système.

suite

□ Etat du système

- le système à un instant donné décrit au moyen de grandeurs physiques macroscopiques :

- température T
- pression P
- quantité de matière
 - nombre de moles n
 - masse M
- volume V...

toutes ces grandeurs sont des grandeurs d'état



variables macroscopiques
de la thermodynamique

- certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations
→ équations d'état ou fonctions d'état

exemple : équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$

suite

□ Types de grandeurs ou variables d'état

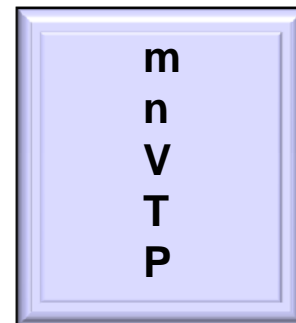
Grandeurs extensives

□ caractères

- concernent le système dans sa globalité
- proportionnelles à la quantité de matière
- additives

□ exemples

- volume
- masse
- quantité de matière
- charge électrique...



Grandeurs intensives

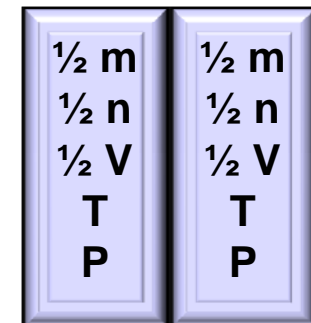
□ caractères

- définies en chaque point d'un système
- indépendantes de la quantité de matière
- non additives

□ exemples

- température
- pression

Séparation
en 2 parties



suite

□ Transferts (échanges) possibles

- Se font entre le système et le milieu extérieur

- Types de transferts

• transfert d'énergie sous forme

- de chaleur notée Q
- de travail mécanique noté W
- de travail électrique noté W'

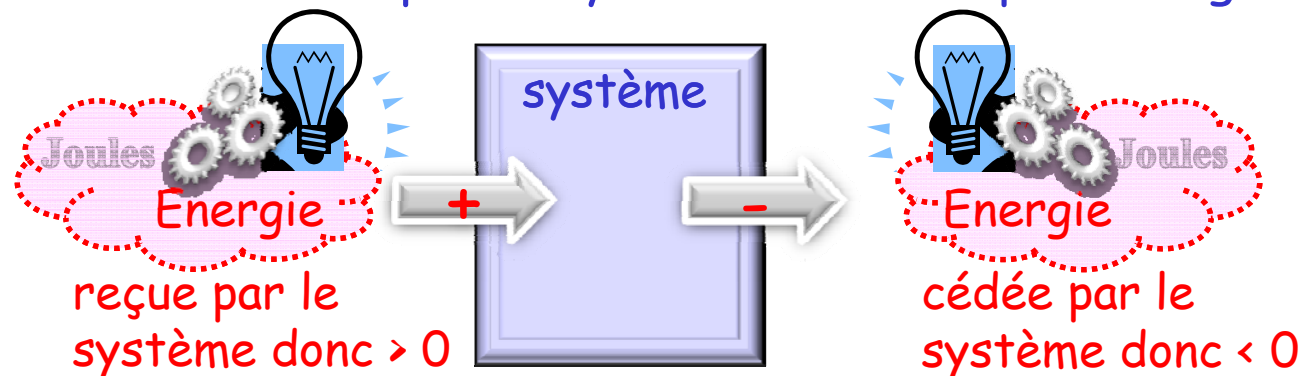
Q , W et W' = grandeurs d'échange, exprimées en joule (J)

• transfert de matière

- Convention de signe

• quantités reçues par le système sont comptées positivement

• quantités cédées par le système sont comptées négativement



suite

- Selon la nature des échanges → différents types de systèmes
 - système isolé : pas d'échange avec l'extérieur (ni énergie, ni matière)
exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement) impossible
 - système fermé : pas d'échange de matière avec l'extérieur
exemple : circuit fluide d'un réfrigérateur
 - système ouvert : échange de matière et d'énergie avec l'extérieur
exemple : cellule vivante

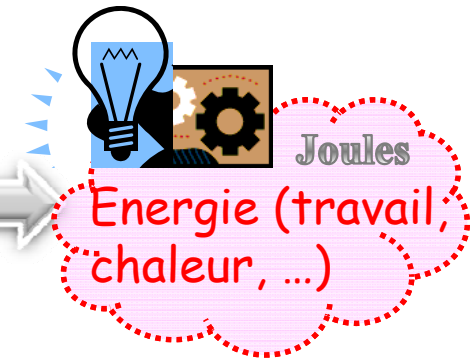
SYSTEME	NATURE DE L'ECHANGE	
	MATIERE	ENERGIE
Isolé	non	non
Fermé	non	oui
Ouvert	oui	oui

suite

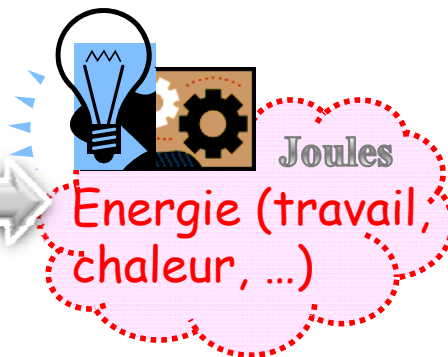
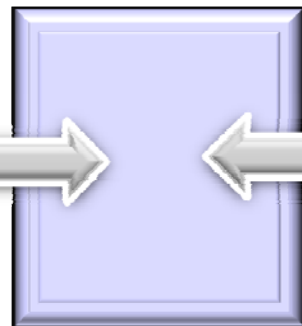
système isolé



système fermé



système ouvert



suite

□ Transformation d'un système

- système passe d'un état thermodynamique à un autre, évolution définie par connaissance

- état initial
 - état final
- échanges

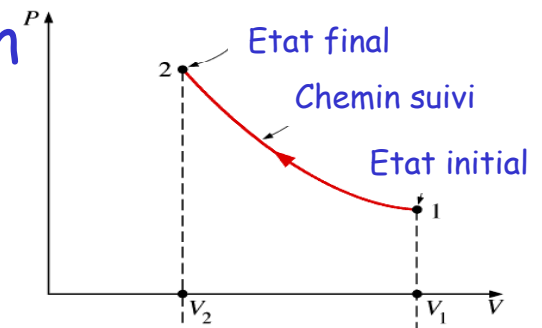
caractérisés par
les valeurs des
variables d'état

- Au cours d'une transformation les variables d'état sont susceptibles de changer

→ différents types de transformation

- isotherme = à T constante
- isobare = à P constante
- isochore = à V constant
- cyclique : état final = état initial

- La connaissance des états initial et final suffit pour définir la variation d'une fonction d'état



suite

□ Etat stationnaire ou d'équilibre

- = situation particulière où le système n'échange rien avec le milieu extérieur et où ses propriétés macroscopiques sont indépendantes du temps
- état d'un système où
 - les variables d'état restent constantes au cours du temps
 - les variables intensives ont des valeurs uniformes dans l'ensemble du système
- Équilibre chimique : état dynamique, au plan microscopique la réaction continue à évoluer dans les 2 sens avec des vitesses identiques

suite

- Aspects énergétiques d'une réaction chimique
 - Energie mise en jeu dans les réactions chimiques
 - chaleur Q
 - travail extérieur mécanique de la pression W
 - autre W' (électrique/exemple)
 - Echange de chaleur (énergie thermique)
 - Effets physiques de la chaleur
 - apport de chaleur \rightarrow échauffement (élévation de température) et/ou changement d'état physique : fusion, vaporisation...
 - soustraction de chaleur \rightarrow refroidissement (abaissement de température) et/ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.
 - Signe de Q quantité de chaleur échangée
 - $Q < 0$ le système libère de la chaleur \rightarrow réaction exothermique
 - $Q > 0$ le système gagne de la chaleur \rightarrow réaction endothermique
 - $Q = 0$ pas d'échange de chaleur \rightarrow réaction athermique

suite

□ Etat standard de réactions

- état de base avec des valeurs précises pour certaines variables d'état
- permet de comparer des réactions dans des conditions identiques

Etat standard chimie

- Pression : $1,013 \times 10^2$ kPa (1 atm)
- Température : 298 K (25°C)
- Concentration : $1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$
- pH = 0

Fonction F dans l'état standard notée F°

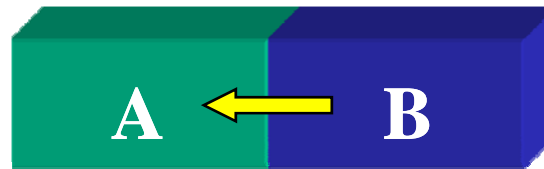
Etat standard biochimie

- Pression : $1,013 \times 10^2$ kPa (1 atm)
- Température : 303 K (30°C)
- Concentration : $1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$
- pH = 7

Fonction F dans l'état standard notée F'°

Principe zéro

- Soient 2 systèmes A et B isolés qui sont mis en relation \rightarrow système A-B

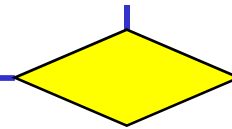


A et B ont atteint l'équilibre thermique

Flux d'énergie ?

← Système A-B
hors d'équilibre

OUI



NON

→ Système A-B
en équilibre

Si A est en équilibre thermique avec B,
alors B est en équilibre thermique avec A

Si A est en équilibre thermique avec B et B avec C,
alors A est en équilibre thermique avec C

Température : "étiquette" qui caractérise les corps qui sont en équilibre thermique les uns avec les autres

Premier principe

Conservation de l'énergie

Energie interne d'un système isolé se conserve

□ Energie interne

- Définition

- Energie totale d'un système = somme de

- énergie cinétique du système
- énergie potentielle du système
- énergie interne du système U

$$E_t = E_c + E_p + U$$

- U énergie interne = somme de

- énergie cinétique microscopique (agitation moléculaire)
- énergie issue des forces internes (liaisons et interactions)

U { est une grandeur d'état extensive
s'exprime en Joules

n'est pas mesurable, seule ΔU peut être déterminée :
système passant d'un état A à un état B : ΔU = somme algébrique de toutes les énergies échangées avec le milieu extérieur au cours de la transformation

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_i + W_i$$

Q et W : quantités de chaleur et de travail échangés

suite

□ Application en chimie

2 cas : \Rightarrow 1. transformation sans variation de volume (isochore)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = - \int PdV + Q$$

si V constant $\rightarrow dV = 0$ et $Q_v = \Delta U$

\Rightarrow 2. transformation à pression constante (isobare) cas le plus fréquent (transformations à pression atmosphérique)

$$\begin{aligned}\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q &= - \int PdV + Q \\ &= - P \int dV + Q = - P(V_2 - V_1) + Q\end{aligned}$$

$$\text{d'où } U_2 - U_1 = - P(V_2 - V_1) + Q$$

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = \Delta(U + PV)$$

la quantité de chaleur échangée est égale à la variation d'une fonction d'état définie par $(U + PV)$, appelée enthalpie et désignée par H

$$Q_p = \Delta H$$

ΔH variation d'enthalpie = énergie thermique échangée, lors de la transformation d'un système à pression constante

$\Delta H > 0$: réaction endothermique $\Delta H < 0$: réaction exothermique

suite

□ ΔH d'une réaction

- Chaleur de réaction = chaleur échangée avec l'extérieur au cours de la réaction



- Conditions
 - stœchiométrie respectée
 - pour un avancement = 1 (transformation totale)
 - réactifs à temp. T, et produits étant ramenés à la même temp.

Si en plus

- corps purs non mélangés dans leur état physique le plus stable
 - P = 1 atm
 - T = 298 K
- variation d'enthalpie standard ΔH°
- Application quantitative
 - Directement : mesure par calorimétrie
 - Indirectement : calcul à partir d'enthalpies de réaction connues pour des "réactions de référence"

suite

- Les réactions de référence

- Des réactions de référence sont tabulées dans des bases de données thermochimiques = "enthalpies standard"
- 3 familles de réactions de références sont utilisées :
 - *réactions de formation* : 1 mole de produit est obtenue à partir des éléments (corps simples) qui entrent dans sa composition → enthalpies de formation
L'enthalpie de formation est positive ou négative suivant le cas
 - *réactions de combustion* : 1 mole de réactif réagit avec $O_2(g)$ pour produire du $CO_2(g)$ et $H_2O(l)$ → enthalpies de combustion
L'enthalpie de combustion est toujours négative
 - *réactions d'atomisation* : 1 mole de réactif à l'état gazeux est décomposée en ses atomes constitutifs → enthalpies d'atomisation (Σ énergies de liaison)

- Pratiquement : construire un diagramme de Hess

(éviter d'utiliser les formules préétablies)

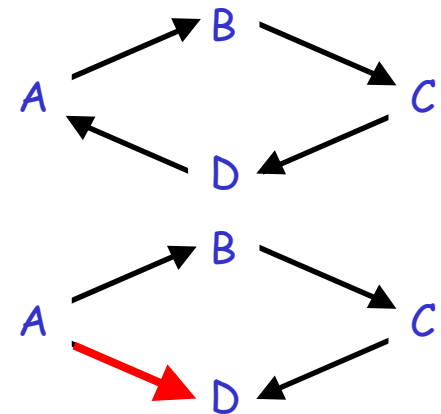
⇒ L'ensemble des énergies échangées dans un cycle (càd qui revient à son point de départ) s'annule

$$\Delta H^\circ A \rightarrow B + \Delta H^\circ B \rightarrow C + \Delta H^\circ C \rightarrow D + \Delta H^\circ D \rightarrow A = 0$$

⇒ Considérer l'état initial (A) et l'état final (D) avec 2 chemins

$$\Delta H^\circ A \rightarrow D = \Delta H^\circ A \rightarrow B + \Delta H^\circ B \rightarrow C + \Delta H^\circ C \rightarrow D$$

La combinaison des 2 permet d'écrire : $\Delta H^\circ A \rightarrow D = - \Delta H^\circ D \rightarrow A$



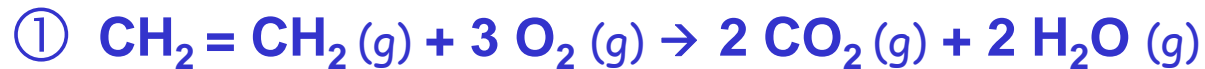
suite

1^{er} exemple

Réaction : addition d'eau sur = de l'éthylène



On dispose des réactions de combustion

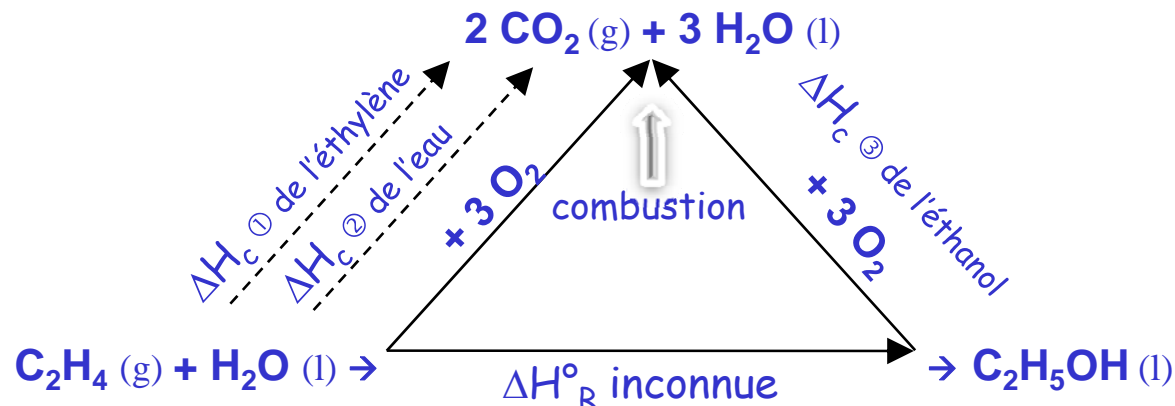


ΔH_c°

-1411,0 kJ x mol⁻¹

0 kJ x mol⁻¹

-1366,8 kJ x mol⁻¹



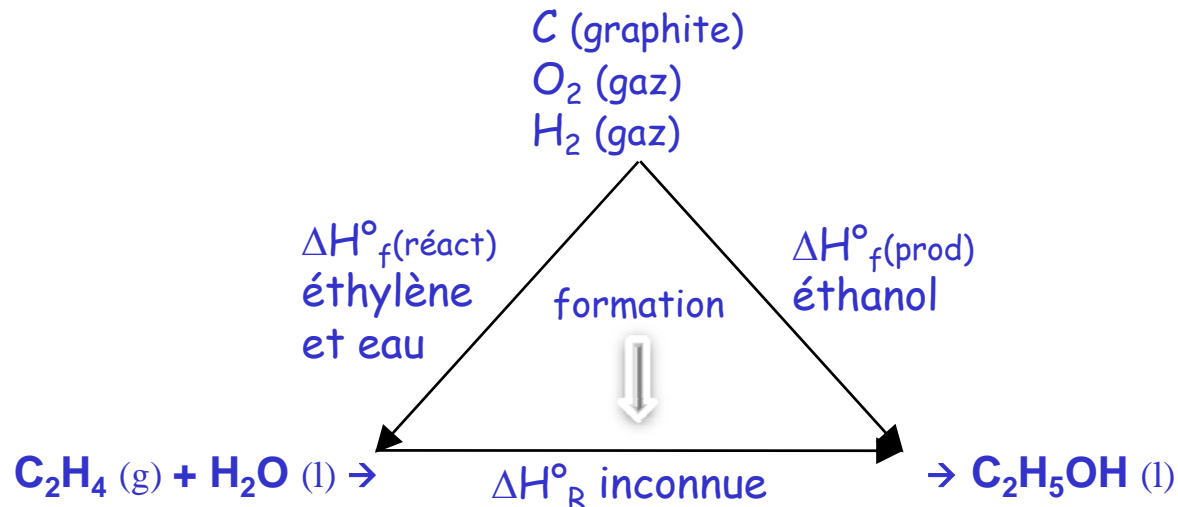
$$\Delta H^\circ_R = \Delta H_c^\circ \text{ ①} + \Delta H_c^\circ \text{ ②} - \Delta H_c^\circ \text{ ③}$$

$$= -1411,0 + 0 + 1366,8 = -44,2 \text{ kJ x mol}^{-1}$$

suite

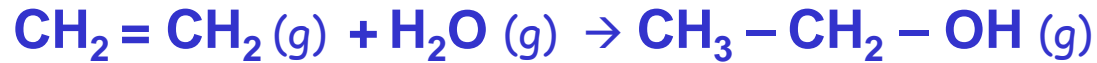


On dispose des enthalpies de formations



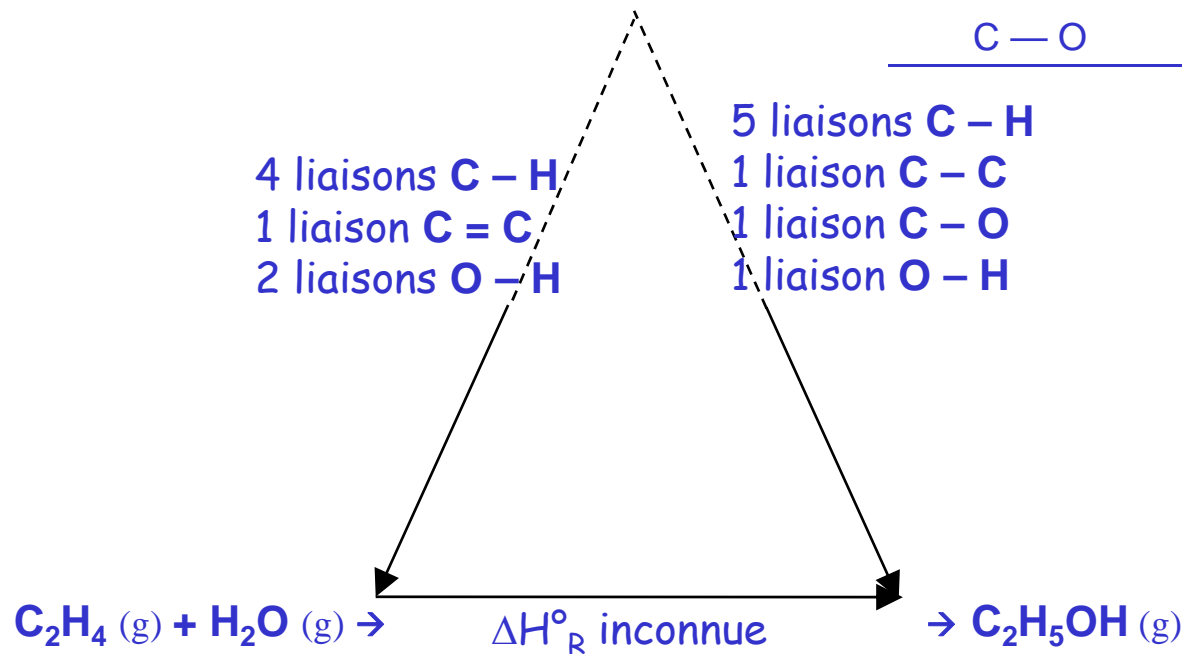
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R}} &= -\Delta H_{\text{f}}(\text{éthylène et eau}) + \Delta H_{\text{f}}(\text{éthanol}) \\ &= -52,3 + 285,8 + (-277,6) = -44,1 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

suite



On dispose des enthalpies de liaison

	Enthalpie kJ x mol ⁻¹
C — H	- 413,4
C — C	- 347,7
C = C	- 615,0
O — H	- 462,7
C — O	- 351,4



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R}} &= - (4 E_{\text{C-H}} + 1 E_{\text{C=C}} + 2 E_{\text{O-H}}) + (5 E_{\text{C-H}} + 1 E_{\text{C-C}} + 1 E_{\text{C-O}} + 1 E_{\text{O-H}}) \\ &= 3194 - 3228,8 = -34,8 \text{ kJ x mol}^{-1} \end{aligned}$$

suite

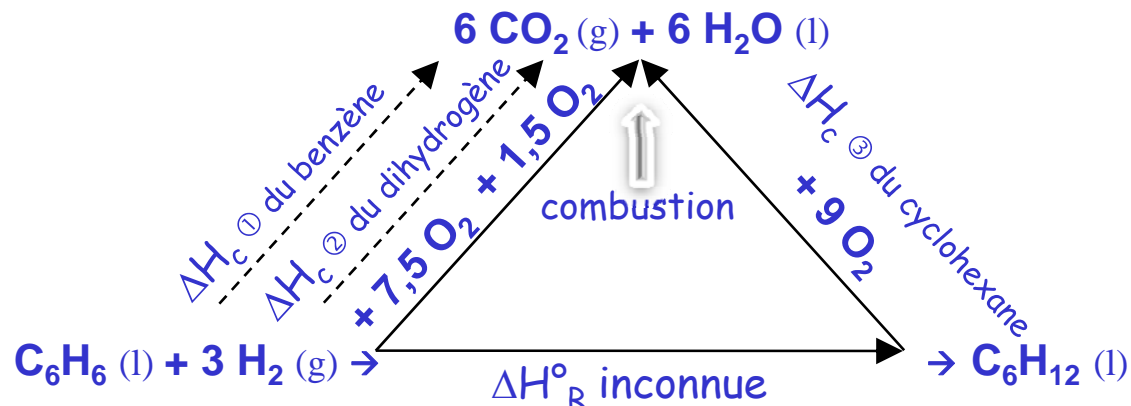
2^{ème} exemple

Réaction : réduction du benzène en cyclohexane



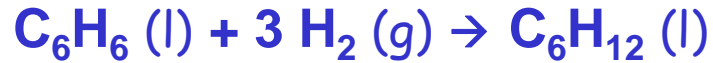
On dispose des réactions de combustion

- | | | |
|---|---|--|
| ① | $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l}) + 7,5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ | ΔH_c°
-3267,5 kJ x mol ⁻¹ |
| ② | $\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ | -285,0 kJ x mol ⁻¹ |
| ③ | $\text{C}_6\text{H}_{12} (\text{l}) + 9 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 6 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ | -3919,9 kJ x mol ⁻¹ |

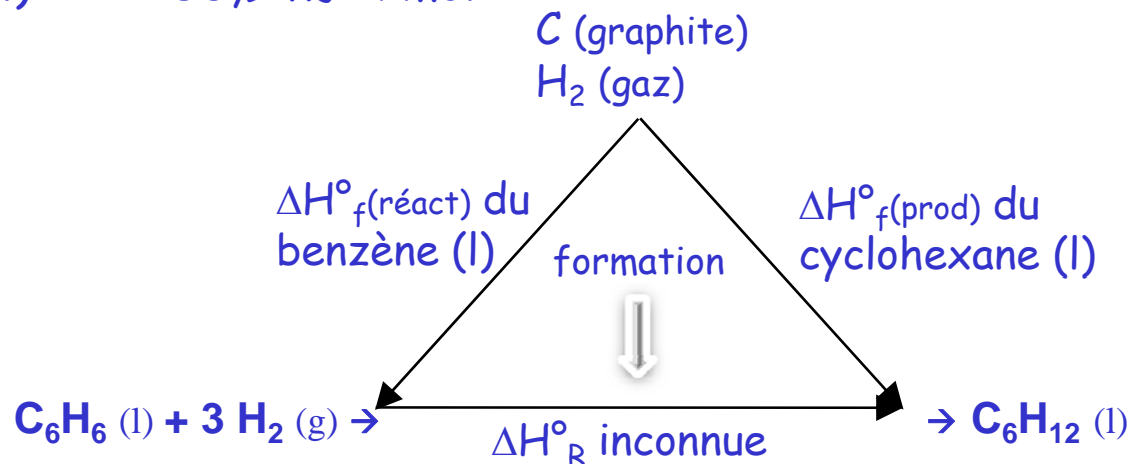
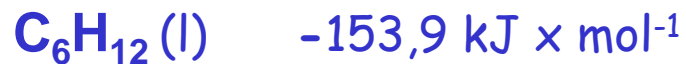


$$\begin{aligned}\Delta H_R^\circ &= \Delta H_C^\circ \text{①} + 3\Delta H_C^\circ \text{②} - \Delta H_C^\circ \text{③} \\ &= -3267,5 + (3 \times -285) + 3919,9 = -202,6 \text{ kJ x mol}^{-1}\end{aligned}$$

suite

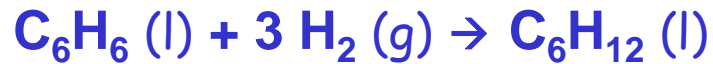


On dispose des enthalpies de formations



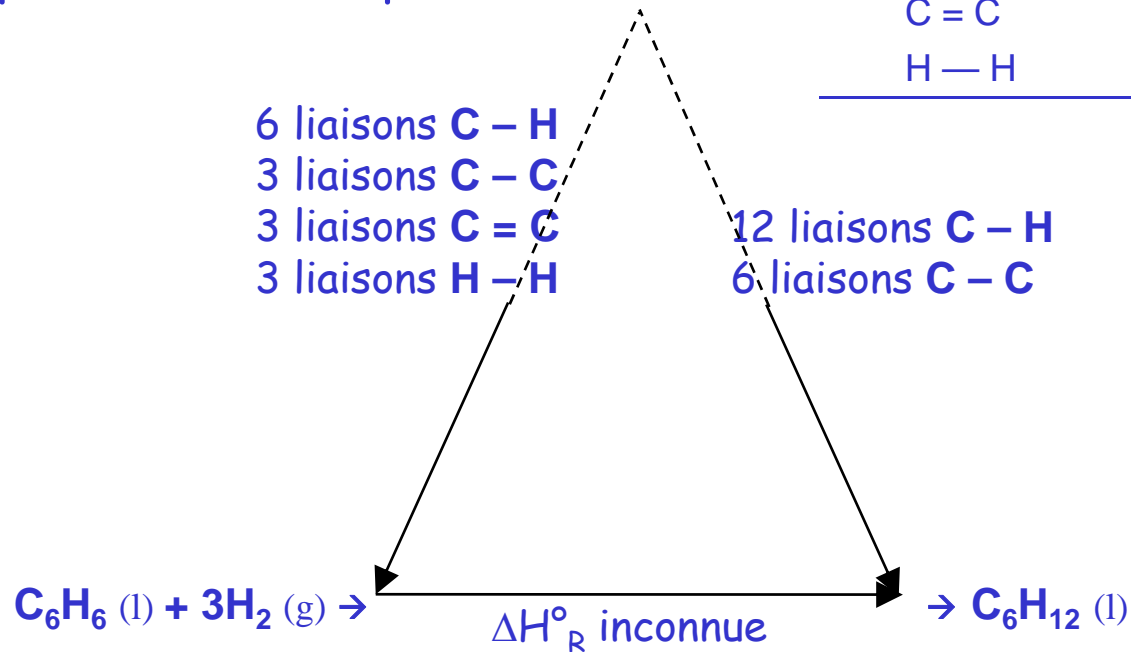
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R}} &= -\Delta H_{\text{f}}(\text{benzène}) + \Delta H_{\text{f}}(\text{cyclohexane}) \\ &= -48,7 - 153,9 = -202,6 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

suite



On dispose des enthalpies de liaison

	Enthalpie kJ x mol ⁻¹
C — H	- 413,4
C — C	- 347,7
C = C	- 615,0
H — H	- 436,0

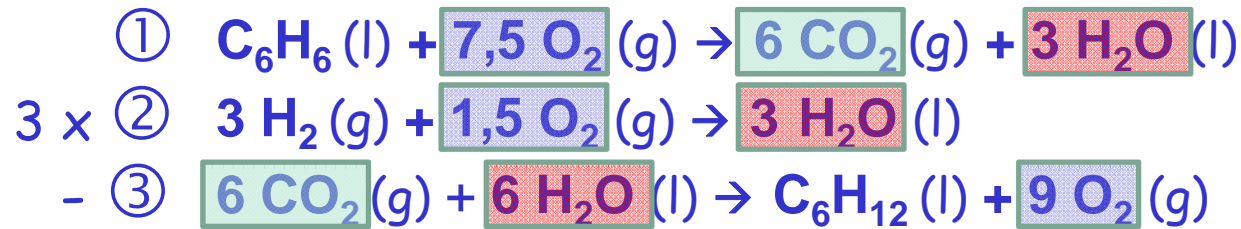


$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R}} &= - (6 E_{\text{C-H}} + 3 E_{\text{C-C}} + 3 E_{\text{C=C}} + 3 E_{\text{H-H}}) + (12 E_{\text{C-H}} + 6 E_{\text{C-C}}) \\ &= 6676,5 - 7047 = - 370,5 \text{ kJ x mol}^{-1} \end{aligned}$$

suite

Autre possibilité

En reprenant les données des réactions de combustion : la réaction peut être obtenue en combinant ① avec 3 fois ② et en inversant ③



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{R}} &= \Delta H_{\text{c}} \textcircled{1} + 3\Delta H_{\text{c}} \textcircled{2} - \Delta H_{\text{c}} \textcircled{3} \\ &= -3267,5 + (3 \times -285) + 3919,9 = -202,6 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

suite

□ Important

- Attention on trouve toujours un résultat
- Les erreurs surviennent en raison de :
 - Méconnaissance des réactions
 - combustion
 - formation...
 - Mauvaise analyse du sens des réactions ou oubli de changer le signe avec le sens
 - Difficulté à voir le diagramme de Hess
 - Oubli des coefficients stœchiométriques
 - Oubli de l'unité

□ Conclusion du premier principe

les différentes formes d'énergie peuvent s'inter-convertir (équivalence des différentes forme d'énergie) mais il n'y a jamais création d'énergie *ex nihilo*

Second principe

□ Sens d'évolution d'un système

dans un système isolé, une transformation se fait spontanément dans le sens qui fait augmenter l'entropie, puisque cette évolution conduit à l'état le plus probable

□ Entropie

- Notions intuitives

Evolution spontanée d'un système

- chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid
càd : l'énergie tend à se disperser
- gaz se détend spontanément en occupant le volume accessible
càd : la matière tend à se désordonner

évolution spontanée vers un état plus probable

Remarque

toute propriété macroscopique observée correspond à un très grand nombre d'états microscopiques = désordre

suite

- Application aux réactions chimiques

Évolution se fait dans le sens où elle sera associée à une augmentation globale de l'entropie

Dans ce cas : $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{milieu ext}}$

- Entropie du système

Relation entre le nombre d'états microscopiques et l'entropie S :

$$S = k \ln(\Omega) \quad k \text{ c}^{\text{te}} \text{ de Boltzmann}$$

⇒ Entropie d'un système = mesure du nombre d'états microscopiques Ω (nombre de manière de disposer les molécules) compatibles avec un état macroscopique donné

- Variation d'entropie du milieu extérieur

$$\Delta S = -\frac{\Delta H}{T}$$

⇒ Variation d'entropie produite par le transfert d'une $q^{\text{té}}$ de chaleur donnée, à p c^{ste}, est inversement proportionnelle à T (T température à laquelle se déroule la transformation)

suite

- Second principe : fonction d'état S dite entropie

- Unité : exprimée en $J \times K^{-1}$
- S est une fonction d'état $\rightarrow \Delta S$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final, ne dépend pas du chemin suivi
- Entropie d'une réaction chimique
 \rightarrow la variation d'entropie des corps purs au cours d'une réaction chimique
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$
peut être calculée aisément : $\Delta S^\circ_R = (dS^\circ_D + cS^\circ_C) - (aS^\circ_A + bS^\circ_B)$

- Entropie et désordre

\Rightarrow La notion d'entropie prend en compte le degré d'organisation d'un système

- si le désordre augmente $\rightarrow S$ augmente et $\Delta S > 0$
- si le désordre diminue $\rightarrow S$ diminue et $\Delta S < 0$

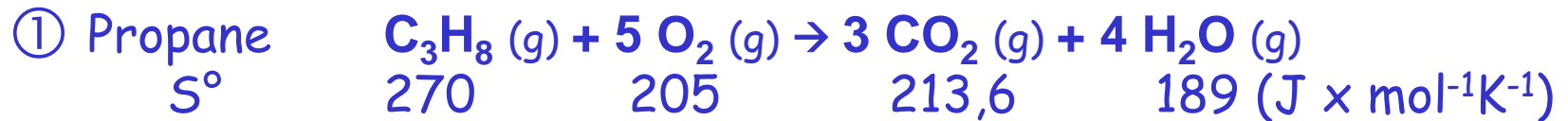
\Rightarrow Désordre et chimie

- Éléments à prendre en compte
 - état physique : solide, liquide, gaz
 - nombre d'espèces
 - nombre de molécules...

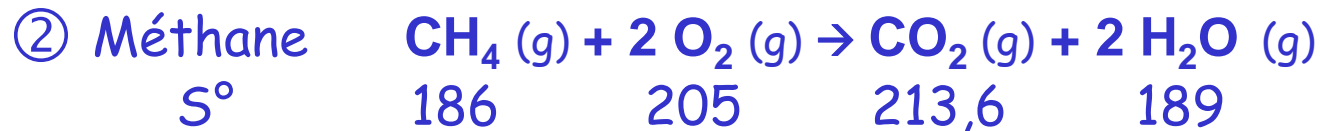
suite

Exemple

3 réactions de combustion



$$\Delta S^\circ = 3 \times 213,6 + 4 \times 189 - (270 + 5 \times 205) = + 101,8 \text{ (J} \times \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$



$$\Delta S^\circ = 213,6 + 2 \times 189 - (186 + 2 \times 205) = - 4,4 \text{ (J} \times \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$



$$\Delta S^\circ = 213,6 + 2 \times 70 - (186 + 2 \times 205) = - 242,4 \text{ (J} \times \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$$

- Évolution du nombre de moles à l'état gazeux

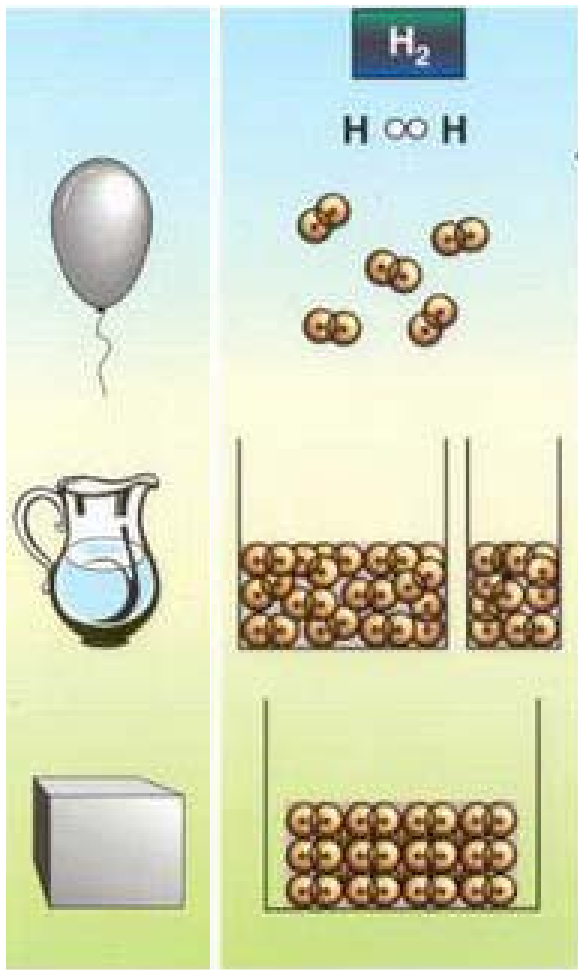
① passe de 6 à 7 moles \rightarrow désordre augmente donc $\Delta S > 0$

② maintien de 3 moles \rightarrow désordre ne change pas donc $\Delta S \# 0$

③ passe de 3 à 1 mole \rightarrow désordre diminue donc $\Delta S < 0$

suite

Exemple

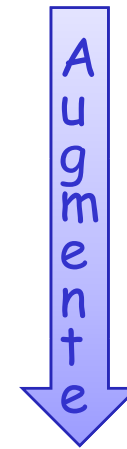
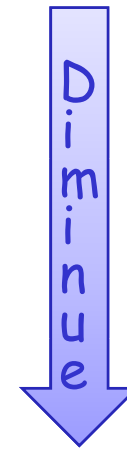


- Dihydrogène sous ses différents états

- Gazeux
- Liquide
- Solide

agitation

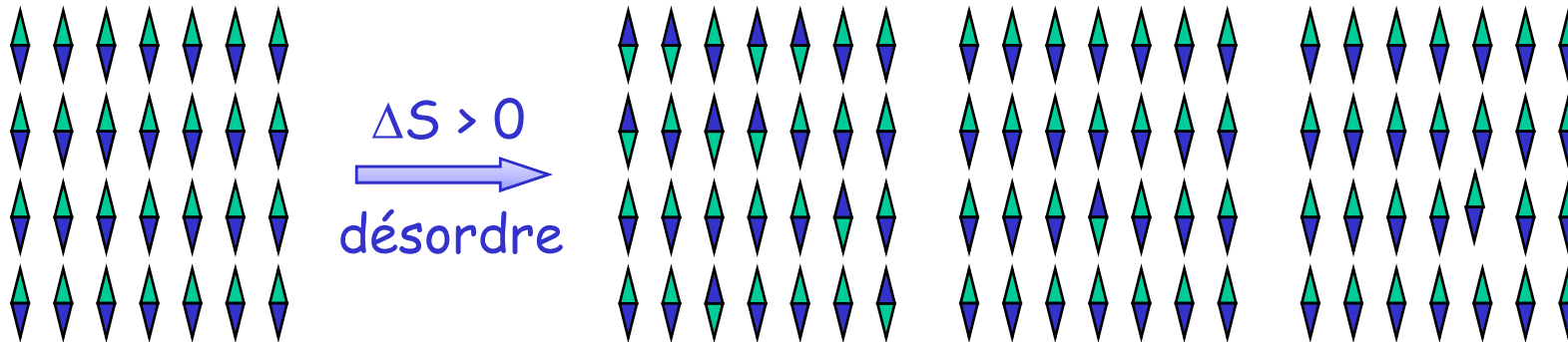
ordre



Diminution du contenu
énergétique

suite

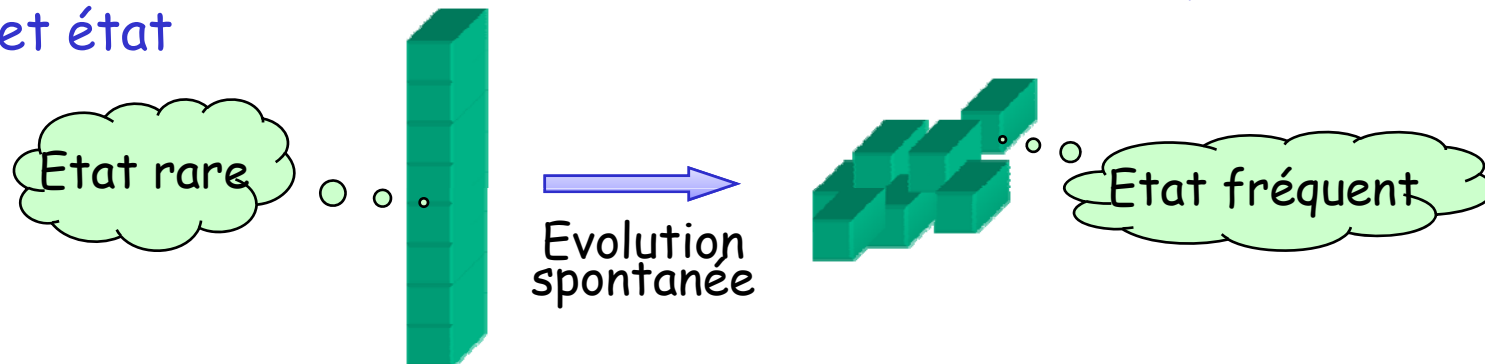
- Interprétation microscopique de l'entropie



Plusieurs états microscopiques (moléculaires) différents peuvent donner le même état macroscopique

Si un état macroscopique peut se construire par Ω états microscopiques, on dit qu'il donne lieu à Ω complexions

Niveau de désordre d'un état = nombre de complexions de cet état



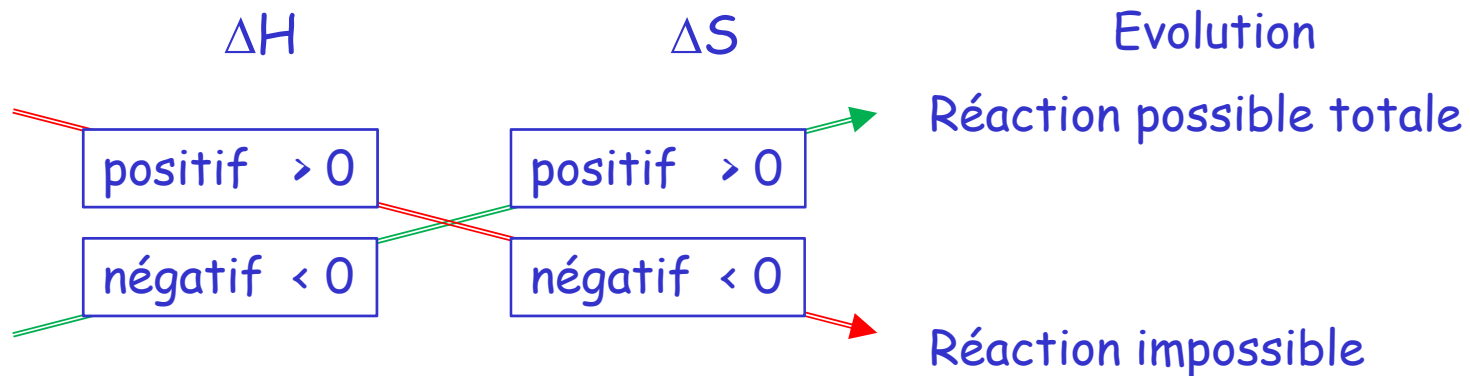
suite

- Constatation

en général une réaction qui évolue, le fait :

- en dégageant de l'énergie $\Delta H < 0$
- en dégageant des corps gazeux $\Delta S > 0$

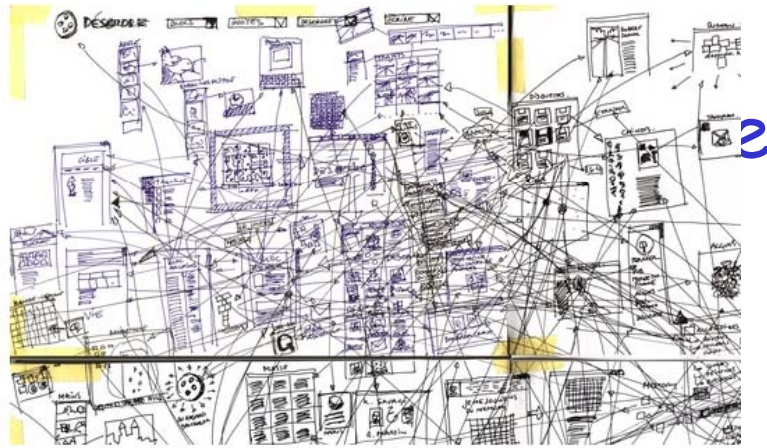
→ première conclusion



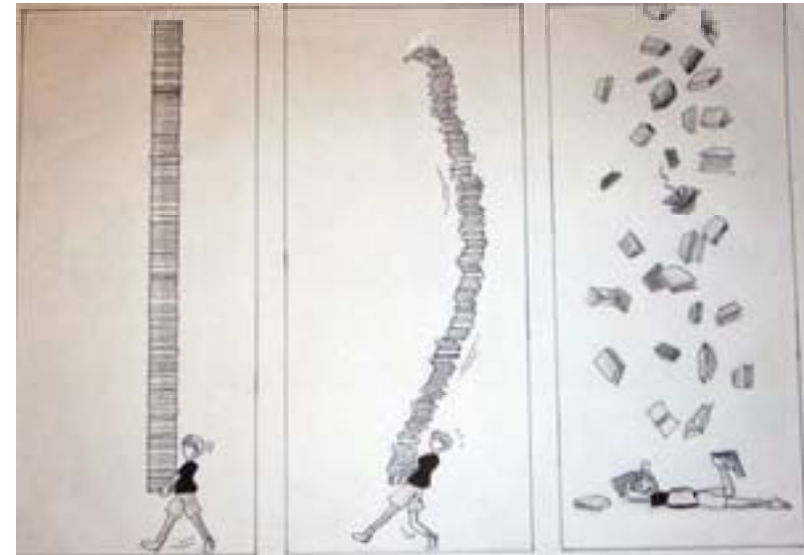
inverse correspond à des réactions impossibles ou plutôt qui ne se feront pas spontanément

Bienvenue dans le désordre.

Trouvé sur la Toile la page d'accueil d'un site remarquable...



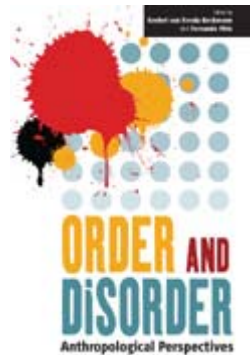
L'ordre est le plaisir de la raison, mais le désordre est le délice de l'imagination (Paul Claudel).



"SPONTANEOUS" REACTION
as time elapses



ORGANIZED EFFORT REQUIRING ENERGY INPUT



suite

□ Enthalpie libre G

- Pour les transformations isobares et isothermes, H et S se combinent pour définir G

$$G = H - TS$$

- La variation d'énergie libre s'écrit

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

- Signification

Au cours d'un échange d'énergie, une partie de l'énergie est obligatoirement utilisée pour modifier le degré d'organisation du système, le reste peut être utilisé librement = enthalpie libre

Enthalpie libre = potentiel thermodynamique

- Variation de G et ΔG

Spontanément, G ne peut que diminuer, donc $\Delta G < 0$

suite

- Evolution

Evolution d'un système sera un compromis entre :

- la stabilité qu'il acquiert \searrow contenu énergétique
- la répartition statistique des molécules \searrow désordre ou entropie

Pratiquement

Possibilités d'évolution du système conditionnées par le signe de ΔG

- ΔG négatif : réaction exergonique
transformation peut se réaliser spontanément
- ΔG positif : réaction endergonique
transformation ne peut pas se réaliser spontanément
- ΔG nul : système dans un état d'équilibre
aucune tendance à évoluer

Seule la variation d'enthalpie libre ΔG permet de prédire si une réaction est spontanément possible au sens thermodynamique

suite

- Tableau récapitulatif

ΔH	ΔS	Signe de ΔG	Evolution
positif > 0	négatif < 0	positif $\gg 0$	cas défavorable réaction endothermique endergonique non spontanée
positif > 0	positif > 0	dépend de T	dépend de T réaction endothermique
négatif < 0	positif > 0	négatif $\ll 0$	cas favorable réaction exothermique exergonique spontanée
négatif < 0	négatif < 0	dépend de T	dépend de T réaction exothermique

Toute transformation spontanée s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre

suite

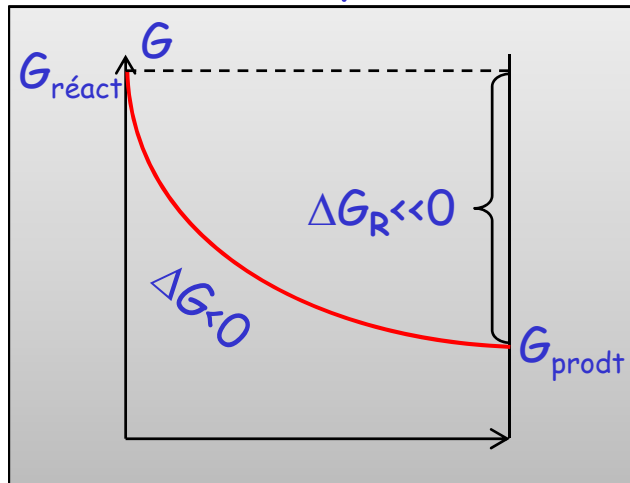
- Représentation graphique

Soit réaction : réactifs \rightarrow produits

graphe G en fonction avancement de la réaction

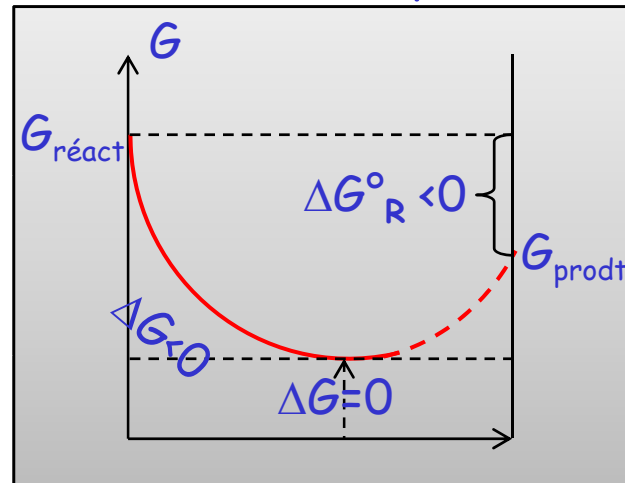
3 situations

Réaction spontanée



G diminue donc $\Delta G < 0$
Réaction exergonique

Réaction \rightarrow équilibre



G diminue donc $\Delta G < 0$
puis $\Delta G = 0 \rightarrow$ équilibre

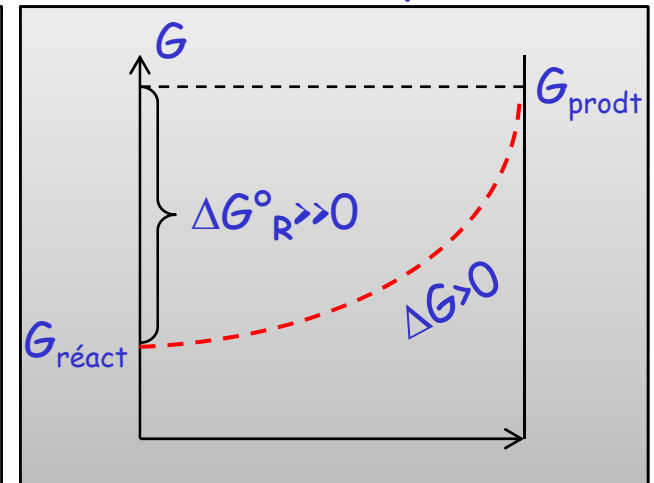


L'avancement de la réaction est limité à la position de l'équilibre

- Conséquence

Une réaction exergonique spontanée est irréversible

Réaction non spontanée



G augmente donc $\Delta G > 0$
Réaction endergonique

suite

□ Calcul de ΔG

- Variation d'enthalpie libre standard
 - à partir de ΔH° et ΔS°
 - à partir des enthalpies libre standard des états initial et final

Troisième principe

□ Le troisième principe stipule

A la température de 0K, l'entropie des corps purs parfaitement cristallins est nulle

- En fait, à 0K :

- les mouvements moléculaires s'arrêtent
- les molécules se rangent parfaitement

Donc $\Omega = 1$ et $S = k \ln(\Omega) = 0$