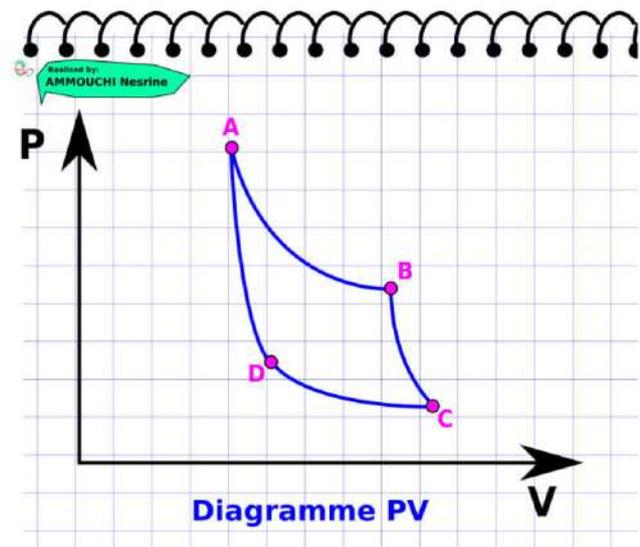


Thermodynamique

(chimique)

Réalisé Par : **Dr. Nesrine AMMOUCHI**



SOMMAIRE

Chapitre 1 :

Généralités sur la thermodynamique	1
1. Introduction:	2
2. Systèmes thermodynamiques	2
2. 1. Système isolé	2
2. 2. Système ouvert	2
2. 3. Système fermé	2
2. 4. Système adiabatique	3
3. Variables d'état	4
3. 1. Variables extensives (grandeurs extensives)	4
3. 2. Variables intensives	4
4. Fonctions d'état (Etat d'un système) et équation d'état	4
4. 1. Variables d'état	4
4. 2. Fonction d'état	5
5. Equilibre et transformation d'un système	6
• Equilibre statique	7
• Equilibre dynamique	7
6. Evolution ou Transformation	7
7. Transformation physique	10
7. 1. Transformation chimique	10
7. 2. Transformation isotherme	10
7. 3. Transformation isobare	10
7. 4. Transformation isochore	10
7. 5. Transformation adiabatique	10
7. 5. a. Transformation endothermique	11
7. 5. b. Transformation exothermique	12

Chapitre 2 :

Le 1^{er} principe de la thermodynamique

1. Enoncé

2. Energie interne

3. Conséquence du 1^{er} principe

4. Variation de l'énergie

4. 1. Transformation à volume constant

4. 2. Transformation à pression constante

4. 3. Transformation à $V = cte$

4. 4. Transformation à $P = cte$

5. Cas du gaz parfait

• 1^{ère} loi de joule

• 2^{ème} loi de joule

13

14

14

15

16

16

16

18

18

18

18

19

Chapitre 3 :

**Application du 1^{er} principe de la thermodynamique à la
thermochimie**

20

1. Chaleur de réaction

21

2. Chaleur de réaction sous pression constante Q_p

21

3. Enthalpie de formation et énergie interne de formation d'une substance

22

a) Enthalpie de formation

22

b) Energie interne de formation

22

c) Loi de Hess

22

d) Enthalpie standard de formation

22

e) Enthalpie de formation standard	23
4. Variation des enthalpies de réaction avec la température loi de KIRCHOFF	23
5. Effet de la température (Arnold)	24
6. La variation totale d'enthalpie est la même dans les deux cas (loi de Hess)	25
• Changement d'état	25
7. Les enthalpies de liaison	27
7. a. Enthalpie (énergie de liaison)	27
8. Relation entre enthalpie de liaison et enthalpie de réaction	28
9. Energie réticulaire	29

Chapitre 4 :

Le 2^{ème} principe de la thermodynamique

1. Entropie	32
2. Transformation irréversible	33
3. Systèmes isolés	33
4. Systèmes non isolés	34
5. Variation de l'entropie avec la température	34
6. Changement d'état	35
7. Entropie absolue	36
7.1. Entropie de réaction	36
8. Résumé	36
a. Cas d'un système fermé	36
b. Cas d'un système isolé	37
	38

Chapitre 5 :

Le 3^{ème} Principe et entropie absolue

Chapitre 6 :

Energie et enthalpie libres – 41 (Critères d'évolution d'un système)

- 1. Enthalpie libre 42
- 2. Enoncé 43
- 3. L'énergie libre 44
- 4. Enthalpie libre standard 45

Chapitre 1 :

« Généralités sur la thermodynamique »

1. Introduction :

La thermodynamique a pour objectif d'étudier les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physique ou chimique. Elle s'intéresse plus particulièrement aux échanges de chaleur lors de la transformation d'un système matériel.

La thermodynamique permet de prévoir la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec l'extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre.

2. Systèmes thermodynamiques

2. 1. Système isolé :

Un système isolé est un système qui n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur (figure 01).

2. 2. Système ouvert :

Un système ouvert est un système qui échange aussi bien de l'énergie que de la matière avec le milieu extérieur (figure 01).

2. 3. Système fermé :

Un système fermé est un système qui n'échange pas de la matière avec le milieu l'extérieur. En effet, ce système subit une transformation avec la masse totale qui reste constante tout au long de la transformation (figure 01).

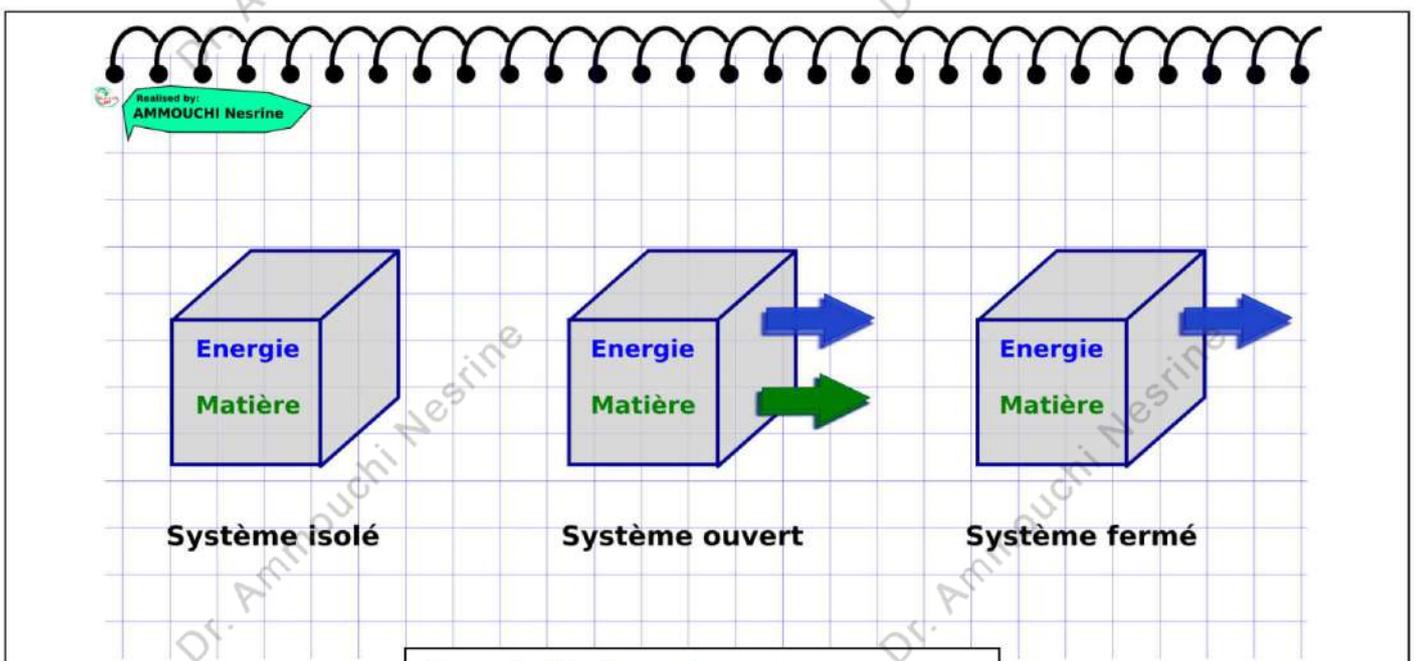
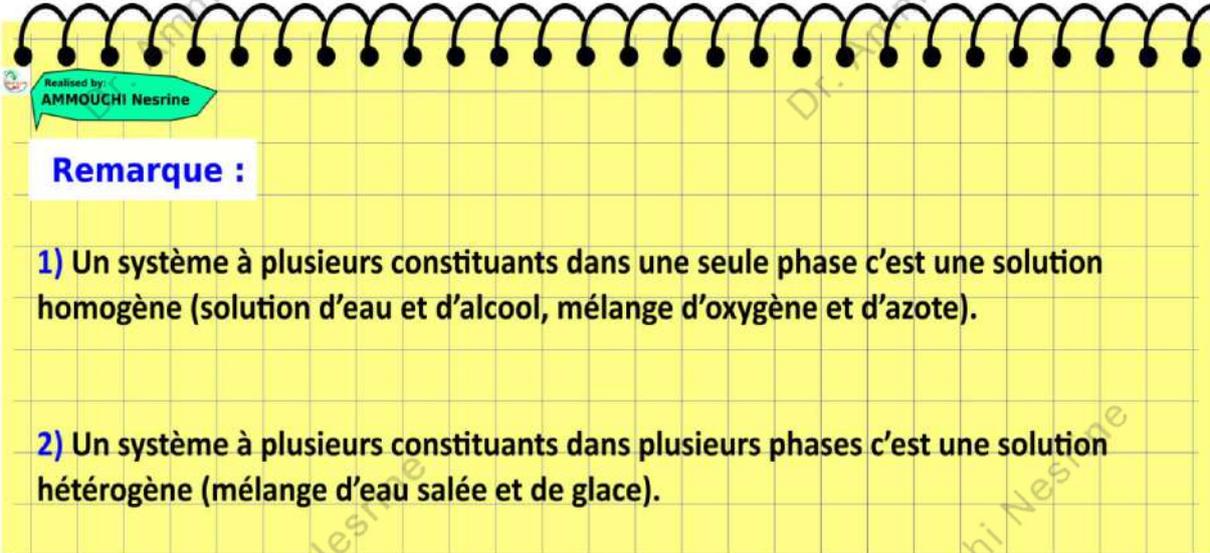


Figure1 : Systèmes thermodynamiques

2. 4. Système adiabatique :

Un système adiabatique est un système qui n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur.



Realized by:
AMMOUCHI Nesrine

Remarque :

- 1) Un système à plusieurs constituants dans une seule phase c'est une solution homogène (solution d'eau et d'alcool, mélange d'oxygène et d'azote).
- 2) Un système à plusieurs constituants dans plusieurs phases c'est une solution hétérogène (mélange d'eau salée et de glace).

3. Variables d'état :

Ce sont des grandeurs physiques qui permettent de caractériser l'état d'un système.

3.1. Variables extensives (grandeurs extensives):

Ce sont des grandeurs qui dépendent de l'étendue « extension » du système. Ce sont des variables additives lors de la réunion de plusieurs phases de même nature :

Exemple : volume , masse , nombre de moles....

3.2. Variables intensives :

Ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de l'étendue de phase. Ce sont donc des grandeurs locales : exemple pression, T, S, C....

4. Fonctions d'état (Etat d'un système) et équation d'état :

4.1. Variables d'état :

Ce sont les variables (paramètres) thermodynamiques indépendantes dont la donnée suffit pour déterminer l'état du système.

Les autres grandeurs sont des fonctions de ces variables (en fonction d'état,...).

4.2. Fonction d'état :

Une fonction d'état est une grandeur dont la valeur ne dépend que de l'état du système.

Il résulte que la variation de la fonction d'état X de l'état A à l'état B ;

$\Delta_x = X_B - X_A$ ne dépend pas de la transformation ou du chemin suivi :

$$d_x = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right) d_x + \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right) d_y$$

C'est une différentielle exacte.

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x}{\partial y} \right)_x$$

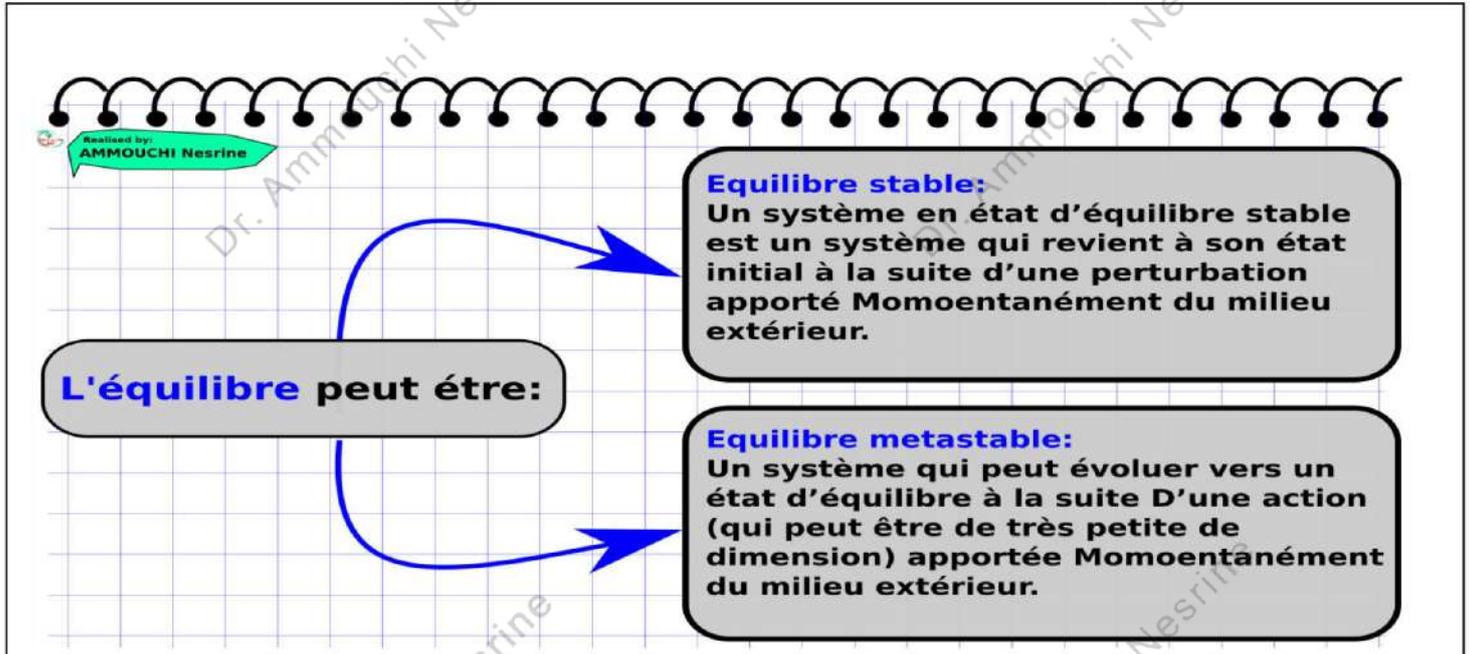
Notez que :

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x \partial y}$$

5. Equilibre et transformation d'un système :

Equilibre :

Un système est dans un **état d'équilibre** lorsqu'en absence d'une action de l'extérieur, il n'évolue pas au cours du temps.



- **Equilibre statique :**

Realised by: AMMOUCHI Nesrine

Remarque :

L'équilibre stable peut être statique ou dynamique.

Les molécules sont animées uniquement de leurs mouvement de translation, vibration et rotation (exemple : gaz enfermé dans un récipient).

- **Equilibre dynamique :**

En plus des mouvements précédemment signalés, les molécules passent à la même vitesse d'une phase à une autre (équilibre de phases) ou se transforment de réactifs en produit et vice versa avec la même vitesse (équilibre de réaction chimique).

6. Evolution ou Transformation :

Un système est en état d'évolution lorsqu'un ou (plusieurs) de ses paramètres intensifs ou extensifs changent au cours du temps.

Réversibilité :

- Les transformations naturelles (qui se font spontanément) sont irréversibles, exemple : un corps chaud se refroidit spontanément lorsqu'il est en contact d'un milieu plus froid que lui.
- A l'opposé on trouve les transformations réversibles.

Une transformation est dite réversible si elle est quasi statique et si, en plus, il existe une transformation permettant de ramener le système et le milieu extérieur à leur état initial.

- Une transformation quasi statique est une transformation pour laquelle à chaque instant elle est très voisine d'un état d'équilibre.

Realised by:
AMMOUCHI Nesrine

Remarque :
Une transformation quasi statique peut ne pas être réversible.

Représentation :

Les transformations peuvent être représentées par des diagrammes en fonctions des variables thermodynamiques indépendantes, exemple : la pression et le volume (figure 02).

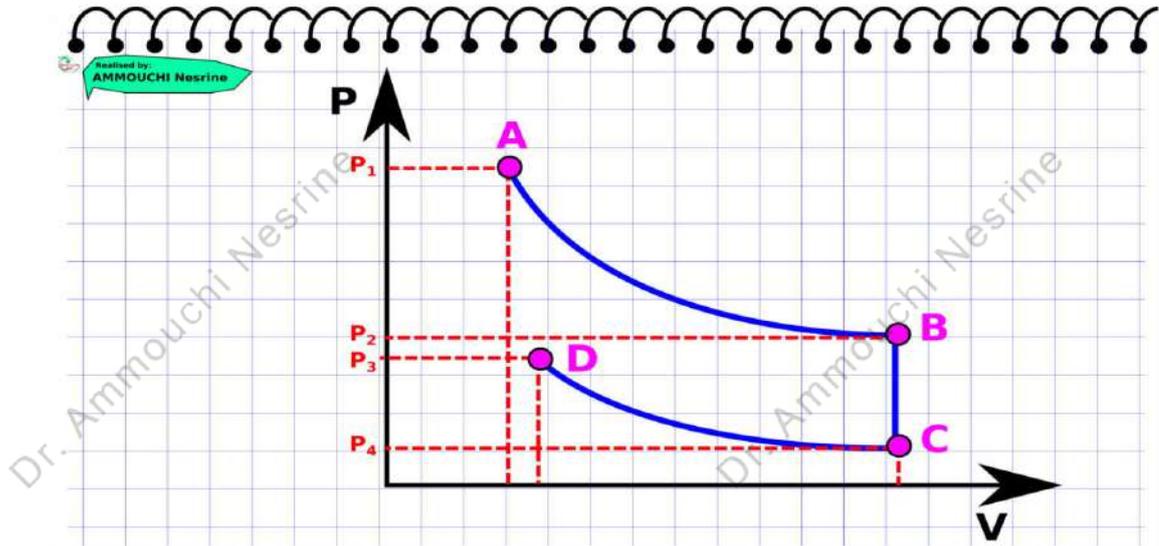


Figure02 :

Remarque :

Chaque état d'équilibre est représenté par point.

- La ligne continue représente une transformation quasi statique ou réversible.
- La ligne hachurée représente une transformation inversible (car dans ce cas les variables thermodynamiques ne sont pas définis à tout moment).

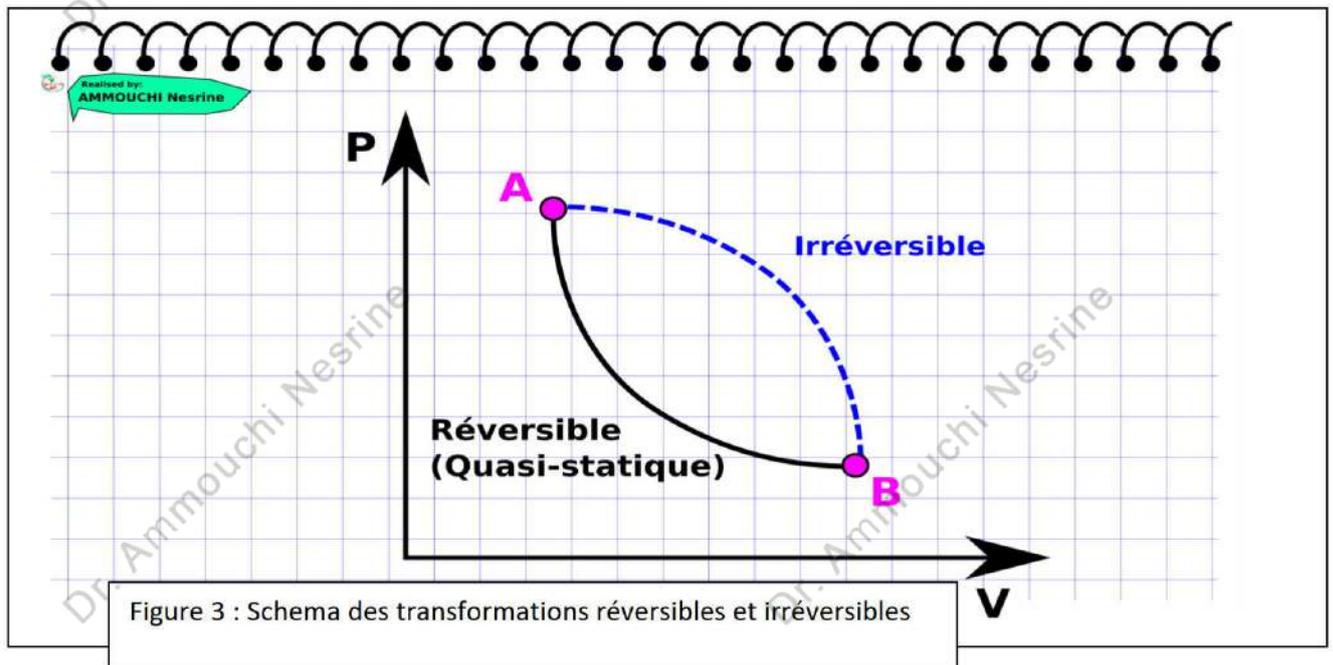


Figure 3 : Schema des transformations réversibles et irréversibles

7. Transformation physique :

Ce sont des transformations pour lesquelles seuls les paramètres physiques du système changent tels que : (T, P, V,)

7.1. Transformation chimique :

Ce sont des transformations pour lesquelles il y a des changements d'espèces chimiques par réaction chimique, exemple :



7.2. Transformation isotherme :

C'est une transformation pendant laquelle la température est maintenue constante.

7.3. Transformation isobare :

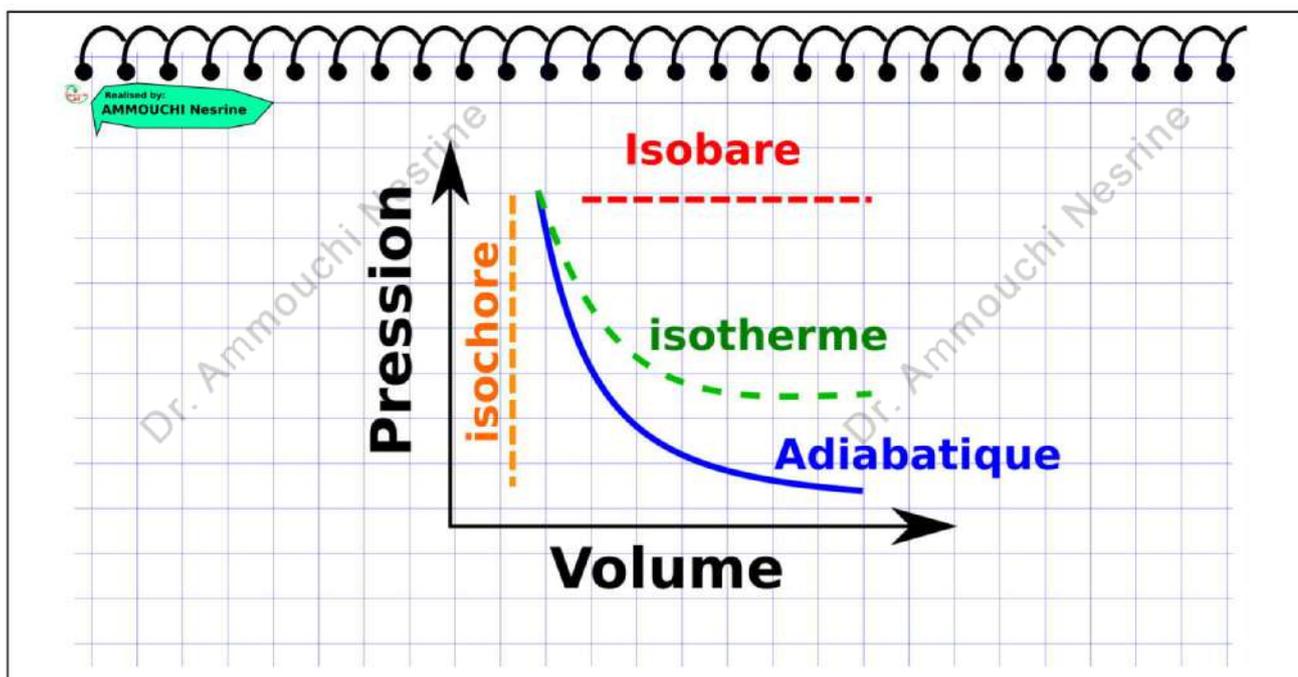
La pression est maintenue constante.

7.4. Transformation isochore :

Le volume est maintenue constant.

7.5. Transformation adiabatique :

C'est une transformation pour laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.



Elle absorbe de l'énergie. Cette adaptation se traduit par une diminution de la température de ce milieu. Pour ramener la température de ce dernier à la valeur initiale il faut fournir de l'énergie d'où $Q_{\text{échangée}} > 0$.

7.5.b. Transformation exothermique :

C'est une transformation qui dégage de la chaleur dans le milieu dans lequel elle se produit \Rightarrow Elle entraîne une augmentation de la température \Rightarrow pour ramener la température du milieu à la valeur initiale \Rightarrow Il faut évacuer de l'énergie $\Rightarrow Q_{\text{échangée}} < 0$

Chapitre 2 :

« Le 1^{er} principe de la thermodynamique »

1. Enoncé :

« Lorsqu'un système thermodynamique fermé quelconque subit un cycle de transformation qui le ramène à un état initial, la somme du **travail W** et de la **chaleur Q** reçus est nulle ».

$$W + Q = (\text{cycle})$$

W et Q doivent avoir la même unité.

2. Energie interne :

La somme $W + Q$ reçue par un système fermé ne dépend que des états initiaux et finaux et non pas du chemin suivi (figure 04).

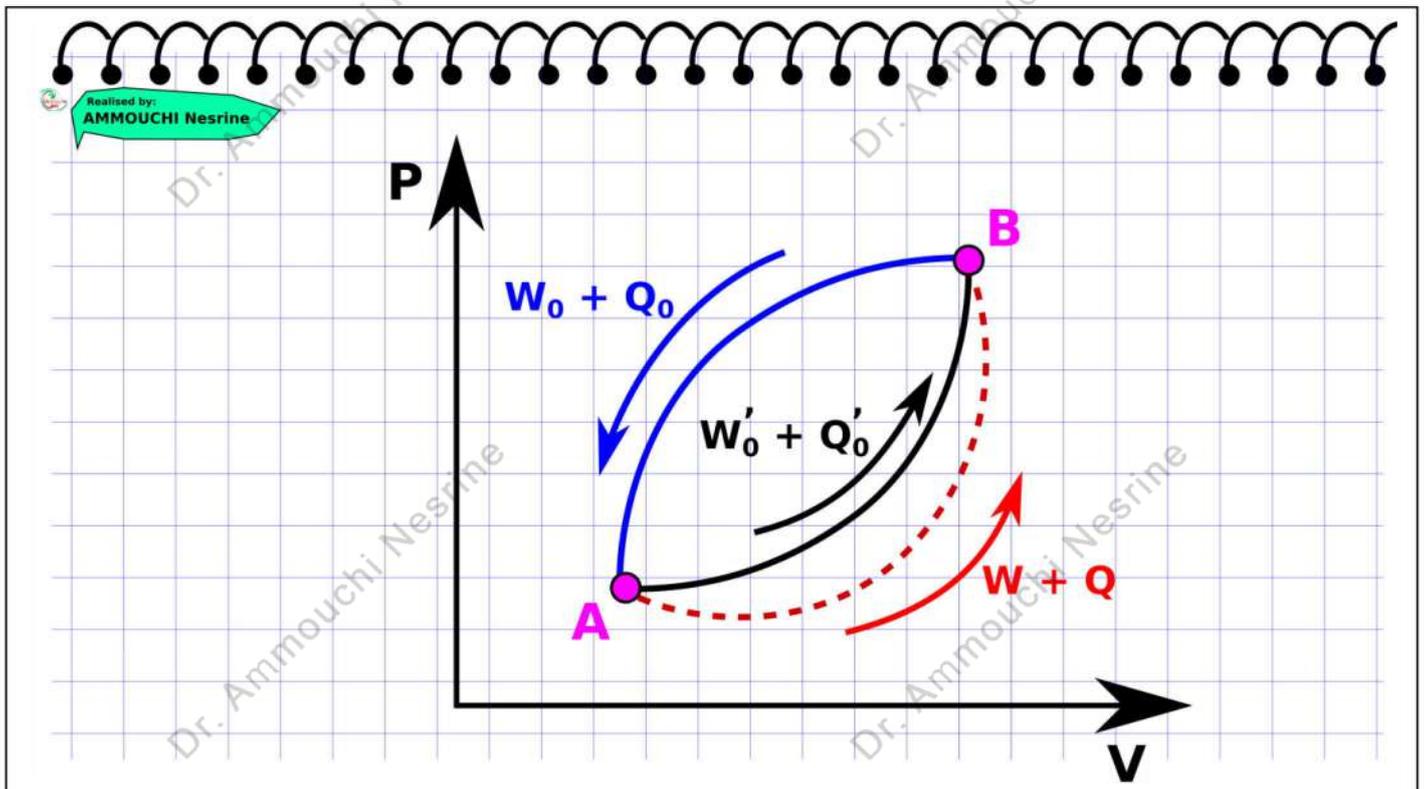


Figure 04 : Représentation simplifiée de la variation $W + Q$ ne dépendant que l'état initial et l'état final

D'après le premier principe : pour un cycle on a :

$$W_0 + Q_0 - (W' + Q') = 0$$

d'où :

$$W_0 + Q_0 = W' + Q'$$

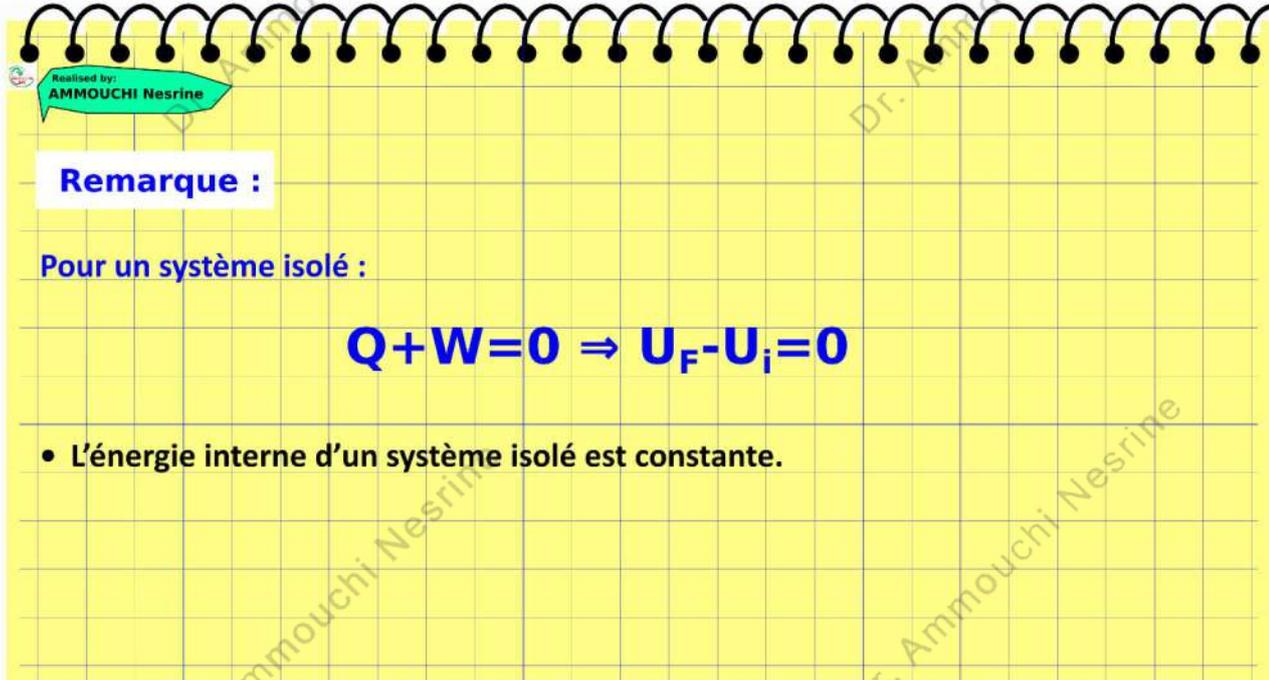
3. Conséquence du 1^{er} principe :

La somme $W + Q$ est la variation d'énergie interne du système.

$$\Delta U = W + Q$$

« U » C'est une fonction d'état dont la variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Lorsque les états sont très voisins \Rightarrow la transformation infinitésimale est une forme différentielle de la fonction ;



Realised by:
AMMOUCHI Nesrine

Remarque :

Pour un système isolé :

$$Q + W = 0 \Rightarrow U_F - U_i = 0$$

- L'énergie interne d'un système isolé est constante.

$$U \Leftrightarrow dU = \delta W + \delta Q$$

4. Variation de l'énergie :

4.1. Transformation à volume constant :

Si la valeur ne varie pas ;

$$Q + W = 0 \Rightarrow U_F - U_i = 0$$

$\Delta U = Q_v$ Dans ce cas, la quantité de chaleur échangée mesure la variation d'énergie interne.

4.2. Transformation à pression constante :

Le premier principe permet d'écrire :

$$dU = \delta Q - P_{ex}dV$$

$$\Delta U = \int_1^2 \delta Q - P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

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

Chaleur échangée à pression constante. On passe à $H = U + PV$ Cette nouvelle fonction est une fonction d'état appelée enthalpie. $\Delta H = Q_P$

Pour les transformations élémentaires : $dH = \delta Q_P$

Capacités molaires des corps purs :

Lorsqu'on introduit la notion de chaleur, on remarque que la quantité de chaleur échangée est proportionnelle à ΔT , à la quantité de ce corps et à sa capacité calorifique.

$$Q = mC(T)\Delta T \text{ ou } nCCT/\Delta T$$

4.3. Transformation à V= cte :

$$Q_v = n \int C_v dT = \Delta U$$

C_v : La capacité calorifique molaire à volume constant. (kJ mol^{-1})

$$C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v$$

4.4. Transformation à P= cte :

$$Q_p = \int dH = n \int_1^2 C_p dT = \Delta H$$

C_p : capacité calorifique molaire à pression constante.

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

5. Cas du gaz parfait :

- 1^{ère} loi de joule :

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température $U(T)$.

$$\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V = \frac{dU}{dT} = nC_V \Rightarrow dU = nC_V dT$$

$$U(T) = U(T_0) + n \int_{T_0}^T C_V dT$$

- 2^{ème} loi de joule :

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = \frac{dH}{dT} = nC_P$$

$$dH = nC_P dT$$

$$H(T) = H(T_0) + n \int_{T_0}^T C_P dT$$

Remarque :

Pour les transformations isothermes :

$$\Delta U = \Delta H = 0 \text{ pour un gaz parfait.}$$

Ceci n'est pas valable.

$$H = U + PV$$

Pour un gaz parfait $\Rightarrow PV = nRT$

$$H = U + nRT$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

$$nC_p = nC_v + nR$$

$$C_p - C_v = R \text{ Relation de Mayer.}$$

Dr. Ammouchi Nesrine

Dr. Ammouchi Nesrine

Chapitre 3 :

« Application du 1^{er} principe de la thermodynamique à la thermochimie »

Dr. Ammouchi Nesrine

Dr. Ammouchi Nesrine

Dr. Ammouchi Nesrine

Dr. Ammouchi Nesrine

La thermochimie est une partie de la thermodynamique chimique qui étudie les systèmes chimiques où les transferts avec l'extérieur sont limités à la chaleur et au travail volumique (systèmes fermés).

1. Chaleur de réaction :

Les réactions réelles sont effectuées soit à pression constante, soit à volume constant.

à P= Cte: réalisées dans un réacteur de fonctionnement à P atmosphérique.

à V= Cte : réalisées dans un réacteur clos .

2. Chaleur de réaction sous pression constante Q_P :

On peut calculer Q_P en s'appuyant aux :

$$\Delta H = H_F - H_I$$

H : est une grandeur d'état extensive.

Donc:

$$H = \sum n_B H_B$$

H_B : Enthalpie molaire de la constante B.

3. Enthalpie de formation et énergie interne de formation d'une substance :

a) Enthalpie de formation :

C'est l'enthalpie de la réaction qui conduit à une mole de cette substance dans des conditions données de T et de P à partir des corps simples pris dans leur état physique le plus stable aux même T et P.

b) Energie interne de formation :

C'est l'énergie interne de la réaction qui conduit à une mole de cette substance dans l'état physique considéré dans les conditions données de température et de pression à partir des corps simples.

c) Loi de Hess :

La chaleur produite ou absorbée par une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi.

d) Enthalpie standard de formation :

Etat standard, corps pur à l'état fondamental le plus stable **P = 1 atm** à une température T= 25 °C.

e) Enthalpie de formation standard :

Enthalpie de la réaction par laquelle il se forme une mole à partir des corps simples exclusivement pris dans l'état fondamental le plus stable sous une pression P= 1 atm à la température T= 25 °C.

Realised by:
AMMOUCHI Nesrine

Remarque :

- Par définition l'enthalpie de formation des corps simples dans l'état standard et à 298 °k égale à 0 joule (régime).

$$N_i(S) \rightarrow N_i(S) \Delta_f H^\circ(N_i(S)) = 0$$

$$N_i(S) \rightarrow N_i(P) \Delta_f H^\circ(N_i(P)) \neq 0$$

$$\text{Les conditions normales: } \begin{cases} P = 1 \text{ atm} \\ T = 273^\circ \text{K} \end{cases}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ mole de gaz occupe } 22,4 \text{ l}$$

4. Variation des enthalpies de réactions avec la température loi de KIRCHOFF :

Cette loi découle des relations suivantes :

$$\left(\frac{\delta H_B}{\delta T} \right)_P = C_P(T) \quad \text{Ou} \quad \left(\frac{\delta h_B}{\delta T} \right)_P = C_P(T)$$

C_P : capacité molaire à P=cte dans les conditions standard.

$$\left(\frac{\delta h^\circ_B}{\delta T} \right)_P = C^\circ_P(T)$$

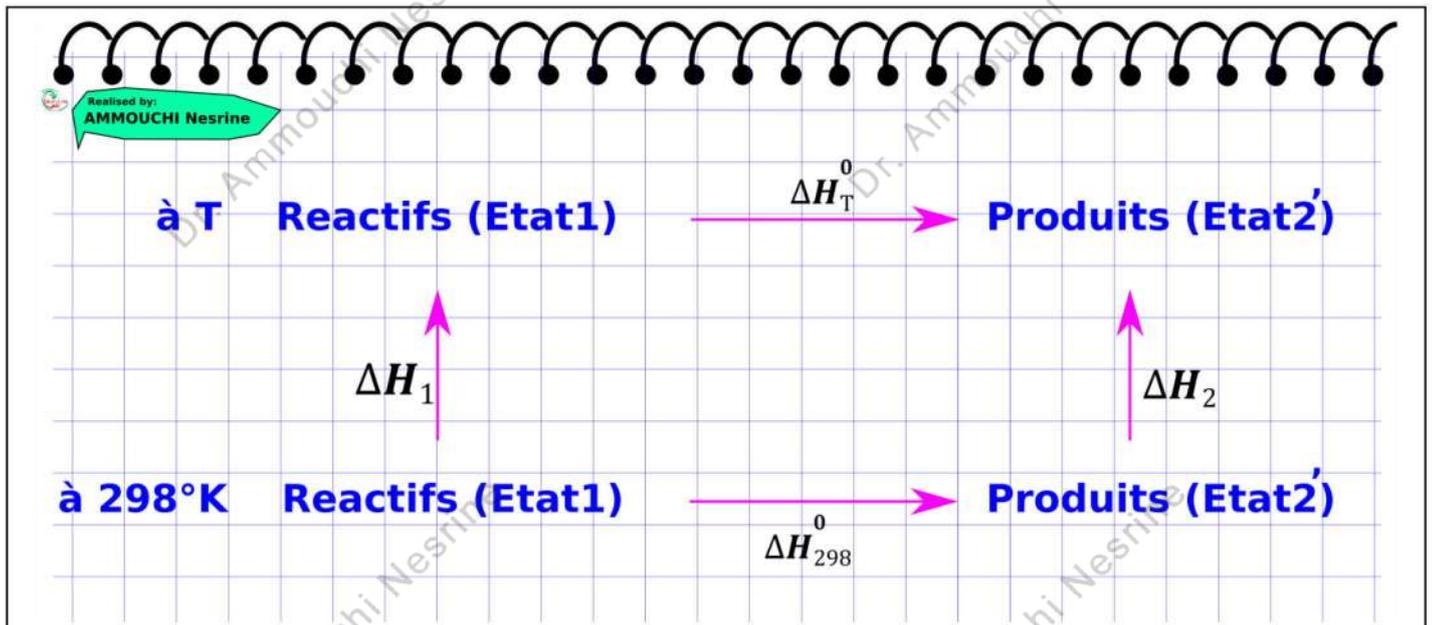
$$\Delta_r H^0 = \sum V_B h_B^0(T) \quad \text{enthalpie de réaction}$$

$$d\Delta_r H^0 = \frac{d}{dT} \left(\sum V_B h_B^0(T) \right) = \sum V_B C_P(T)$$

5. Effet de la température : (Arnold)

Les enthalpies sont dépendantes de la température à laquelle la réaction est effectuée. Elles sont définies pour une température donnée généralement 298°K.

On peut construire un diagramme de Hess :



Faire la réaction à la température T ; la variation d'enthalpie est

$$\Delta H_T^0$$

Décrit un parcours en trois étapes.

298°K (étape 1 → 1', ΔH_1) puis

à T= 298K (Etape 1' → 2', ΔH^0_{298} ,

et enfin 298k → T (Etape 2' → 2, ΔH_2).

6. La variation totale d'enthalpie est la même dans les deux cas (loi de Hess) :

Donc;

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Les quantités de chaleur ΔH_1 et ΔH_2 sont égales à une somme de termes de la forme.

N.B : Changement d'état :

Les enthalpies molaires de changement d'état sont par définition, les quantités de chaleur nécessaires pour transformer une mole. Pour une quantité de matière quelconque, la chaleur nécessaire est donc $Q = n\Delta H$

n : quantité de matière (mol)

ΔH : enthalpie molaire de changement d'état ($J \cdot mol^{-1}$).

Si la réaction est de la forme :



Et si $C_p(A)$, $C_p(B)$ sont les capacités thermiques molaires à pression constante de A et de B.

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= V_A C_{P(A)}(298 - T) + V_B C_{P(B)}(298 - T) \\ &= (V_A C_{P(A)} + V_B C_{P(B)})(298 - T)\end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= V_C C_{P(C)}(T - 298) + V_D C_{P(D)}(T - 298) \\ &= [V_C C_{P(C)} + V_D C_{P(D)}](T - 298)\end{aligned}$$

Par suite la relation (1) :

$$\begin{aligned}\Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + [V_A C_P(A) + V_B C_P(B)](298 - T) \\ &\quad + [V_C C_P(C) + V_D C_P(D)](T - 298) \\ &= \Delta H_{298}^0 + [(V_C C_P(C) + V_D C_P(D)) - (V_A C_P(A) + V_B C_P(B))](T - 298)\end{aligned}$$

Ce résultat peut être résumé et généralisé par la relation :

$$\begin{aligned}\Delta H_{T_2}^0 &= \Delta H_{T_1}^0 \\ &\quad + \left[\sum V_i C_P(i)(\text{Produits}) \right. \\ &\quad \left. - \sum V_j C_P(j)(\text{Reactifs})(T_2 - T_1) \right] \\ \frac{dH}{dT} &= \frac{dV C_P}{dT}\end{aligned}$$

7. Les enthalpies de liaisons :

7. a. Enthalpie (énergie de liaison)

Définition : Elle est définie comme la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous 1atm (exprimée en j/mol).

Realised by:
AMMOUCHI Nesrine

Remarque :

Enthalpie (énergie de liaison)

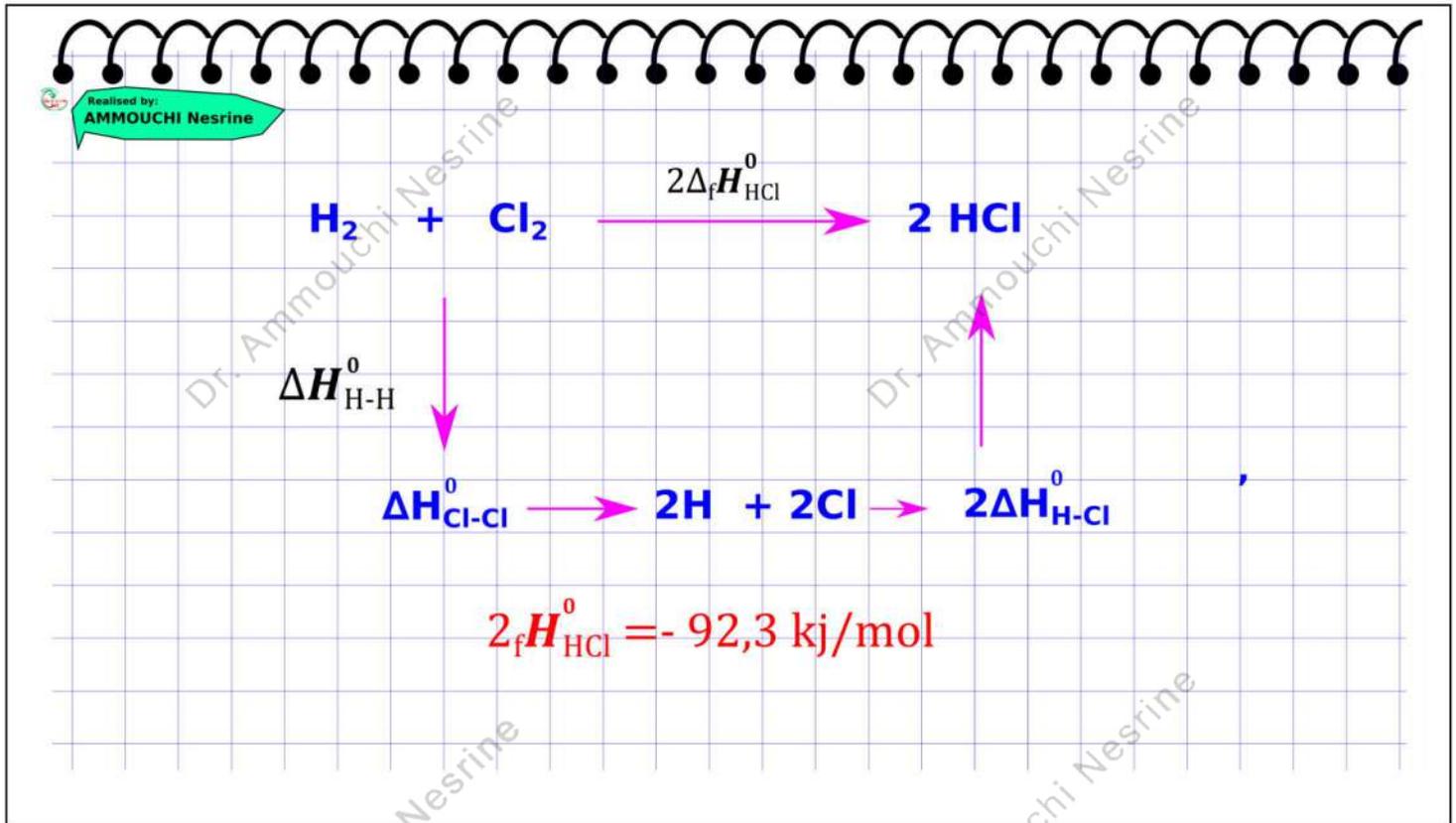
- Elle est **toujours négative** car la formation d'une liaison est **toujours exothermique**.
- Les tables donnent parfois la valeur de l'enthalpie de dissociation de la liaison qui est au contraire toujours positive.

Exemple :



$$\Delta H_{(H-Cl)}^0 = -431 \text{ Kj/mol}$$

Elle est différente de l'enthalpie standard de formation de **HCl** qui est définie par rapport aux corps simples **H₂** et **Cl₂**.



D'après la loi de Hess on a :

$$2\Delta_f H_{(\text{HCl})}^0 = 2\Delta H_{\text{H-cl}}^0 - (\Delta H_{\text{H-H}}^0 - \Delta H_{\text{Cl-cl}}^0)$$

8. Relation entre enthalpies de liaison et enthalpie de réaction :

Une réaction peut être toujours décomposée en deux étapes à savoir:

- Une première comporte la rupture de toutes les liaisons des réactifs.

- La seconde durant laquelle il y a la formation de toutes les liaisons des produits à partir des atomes obtenus.

La généralisation de la relation (2) à une réaction quelconque conduit à une nouvelle expression de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$.

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta H^0(\text{liaisons formées}) - \sum \Delta H^0(\text{liaisons rompues})$$

9. Energie réticulaire :

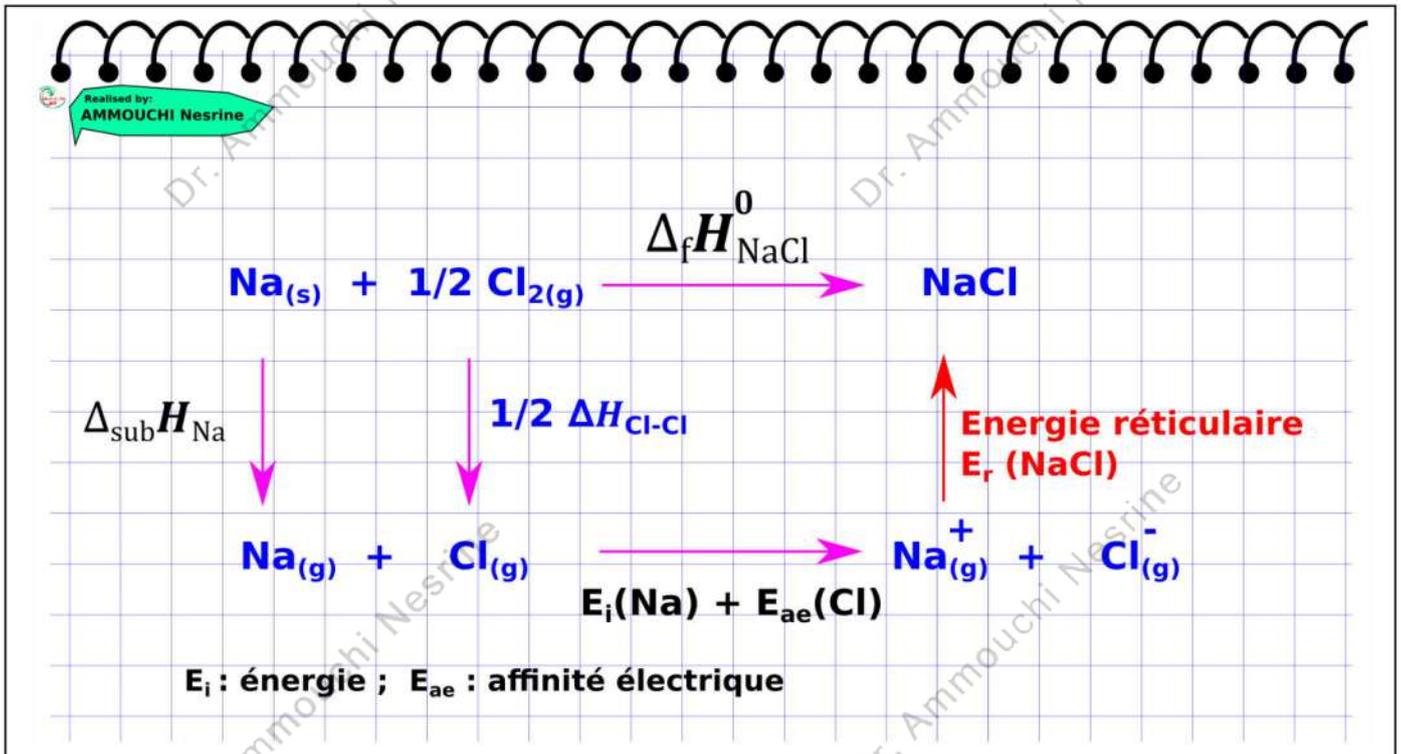
Pour les composés ioniques comme le NaCl, il n'est plus possible de parler de liaisons ni de molécules. Le réseau cristallin qu'ils constituent à l'état solide possède une énergie de cohésion, appelée énergie réticulaire.

Définition :

L'énergie réticulaire est l'énergie libérée lorsque une mole de cristal se constitue à partir d'insupportés initialement à l'état gazeux.

Sa détermination individuelle fait intervenir un diagramme de Hess appelé dans ce cas particulier : Cycle de **Born- Haber**.

Exemple : Formation de **NaCl** solide à partir des corps simples **Na** et **Cl₂**.



$$\Delta_f H^0_{(NaCl)}$$

$$= E_{r(NaCl)} + E_{i(Na)}$$

$$+ E_{ae(Cl)} + \Delta_{sul} H_{(Na)}$$

D'après la
loi de Hess :

$$- \frac{1}{2} \Delta H_{Cl-Cl}$$