

La thermodynamique I

L'énergie

- l'énergie est la capacité à faire un travail
- les formes d'énergie qui sont surtout importantes en chimie sont
 - l'énergie thermique (énergie cinétique) associée au mouvement aléatoire des atomes et des molécules
 - l'énergie chimique (énergie potentielle) stockée dans les unités structurales des substances chimiques, i.e., les liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogène, etc.
- d'autres formes existent mais elles sont de moindre intérêt pour un chimiste

L'énergie

- l'énergie ni ne se perd, ni ne se crée
- la première loi de la thermodynamique dit que la quantité totale d'énergie dans l'univers reste constante
 - le principe de la conservation de l'énergie
- l'énergie se transfert d'une place à une autre, mais n'est jamais perdue ou créée

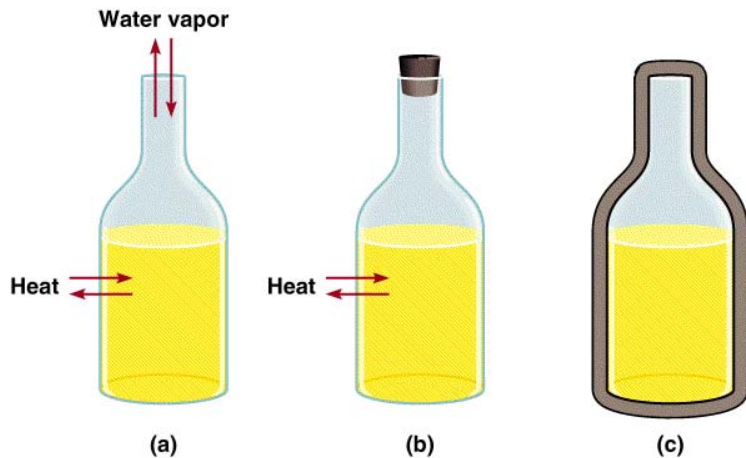
Les variations d'énergie au cours des réactions chimiques

- la chaleur est un transfert d'énergie thermique d'un objet chaud à un objet froid
- le système est la partie de l'univers sous observation (en chimie, ce sont souvent juste les réactifs et les produits d'une réaction)
- l'environnement est le reste de l'univers au-delà du système

Les variations d'énergie au cours des réactions chimiques

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Three Systems Represented by Water in a Flask

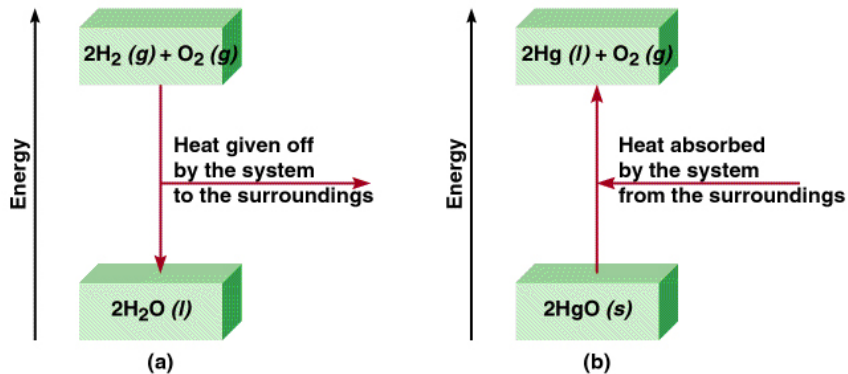


- (a) un système ouvert permet l'échange de matière et d'énergie avec l'environnement
- (b) un système fermé permet le transfert d'énergie, mais pas de matière
- (c) un système isolé ne permet le transfert ni d'énergie ni de matière

Les variations d'énergie au cours des réactions chimiques

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Exothermic and Endothermic Processes

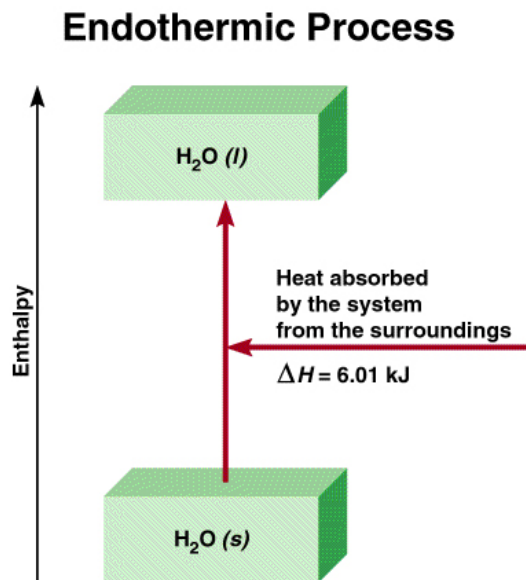


- toute transformation qui dégage de la chaleur est dite exothermique

– par exemple, la combustion de l'hydrogène est exothermique car la chaleur sort du système et rentre dans l'environnement

Les variations d'énergie au cours des réactions chimiques

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



- toute transformation qui nécessite que de la chaleur venant de l'environnement soit apportée au système est dite endothermique
 - par exemple, la fusion de la glace est endothermique car on doit fournir de la chaleur pour faire fondre de la glace

L'enthalpie

- la plupart des transformations physiques et chimiques qui nous intéressent se produisent à une pression constante
- l'enthalpie, H , est définie par $H = E + PV$
- lors d'une réaction à pression constante, l'enthalpie d'une réaction, $\Delta H = H(\text{produits}) - H(\text{réactifs})$, équivaut à la chaleur dégagée ou absorbée
- si $\Delta H > 0$, la réaction est endothermique
- si $\Delta H < 0$, la réaction est exothermique

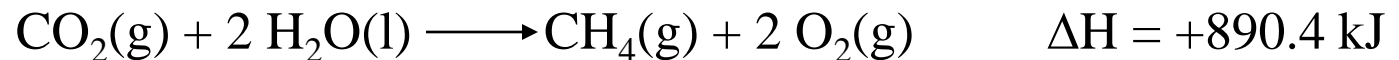
Les équations thermochimiques



est une équation thermochimique

- l'équation thermochimique ci-haut dit que la combustion d'une mole de $\text{CH}_4(\text{g})$ produit une mole de $\text{CO}_2(\text{g})$ et deux moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, et libère 890.4 kJ de chaleur

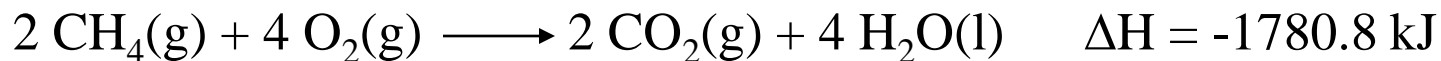
- pour la réaction inverse



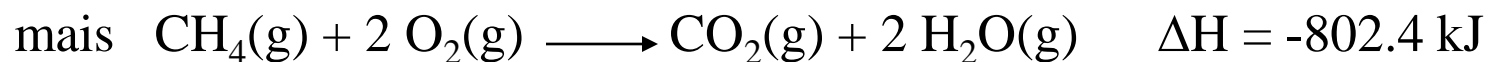
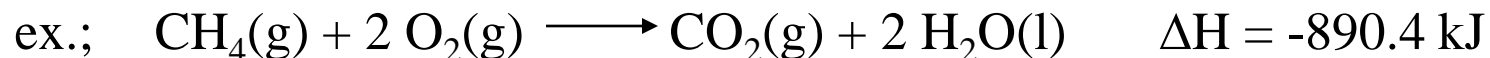
on doit fournir 890.4 kJ de chaleur afin qu'elle se produise

Les équations thermochimiques

- si on double le nombre de réactifs et de produits, la valeur de ΔH double aussi



- il est important de noter la phase de chaque réactif et produit



parce que $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ est plus haut en enthalpie



La chaleur spécifique et la capacité calorifique

- la chaleur spécifique (s) d'une substance est la quantité de chaleur requise pour élever de un kelvin la température de un gramme de cette substance
- la capacité calorifique (C) d'une substance est la quantité de chaleur requise pour élever de un kelvin la température d'une masse donnée de cette substance
- un objet avec une haute capacité calorifique demande beaucoup de chaleur afin de se réchauffer et libère beaucoup de chaleur lorsqu'il se refroidit

La chaleur spécifique et la capacité calorifique

- la capacité spécifique est une grandeur intensive et la capacité calorifique est une grandeur extensive

$$C = m s$$

où m est la masse de la substance (en grammes)

- la capacité calorifique relie la variation de la température, ΔT , avec la quantité de chaleur (Q) absorbée ou dégagée au cours d'un processus

$$Q = C \Delta T = m s \Delta T$$

La chaleur spécifique et la capacité calorifique

- Exemple: La chaleur spécifique du fer est $0.444 \text{ J}/(\text{g K})$. Une barre de fer de 869 g passe de 94°C à 5°C . Calculez la quantité de chaleur libérée par le métal.
- Solution:

$$Q = m s \Delta T = (869\text{g})(0.444 \text{ J}/\text{g} \cdot \text{K})(-89 \text{ K})$$

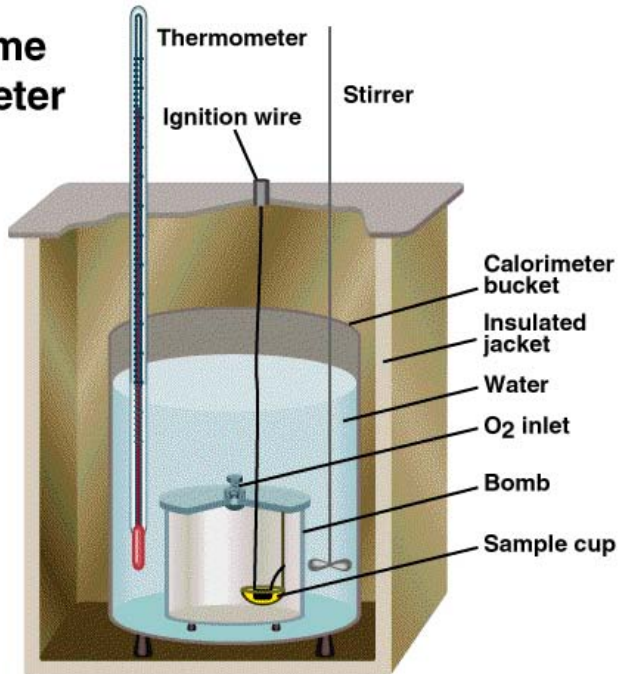
$$Q = -34.3 \times 10^4 \text{ J} = -34.3 \text{ kJ}$$

réaction exothermique, donc 34.3 kJ de chaleur sont libérés

La calorimétrie à volume constant

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Constant-Volume Bomb Calorimeter



- on mesure la chaleur de combustion dans une bombe calorimétrique à volume constant
- la bombe est isolée donc il n'y a pas de transfert de chaleur avec l'extérieur

$$Q_{\text{ystème}} = 0$$

$$Q_{\text{eau}} + Q_{\text{bombe}} + Q_{\text{réaction}} = 0$$

$$Q_{\text{réaction}} = -(Q_{\text{eau}} + Q_{\text{bombe}})$$

La calorimétrie à volume constant

- la chaleur libérée par la réaction va vers le réchauffement de l'eau et de la bombe

$$Q_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} s_{\text{eau}} \Delta T$$
$$Q_{\text{bombe}} = C_{\text{bombe}} \Delta T$$

où C_{bombe} a été déterminée en avance par la combustion d'un standard

- N.B. $Q_{\text{réaction}}$ n'est pas exactement égal à ΔH car on n'opère pas à P constante (on est plutôt à V constant)

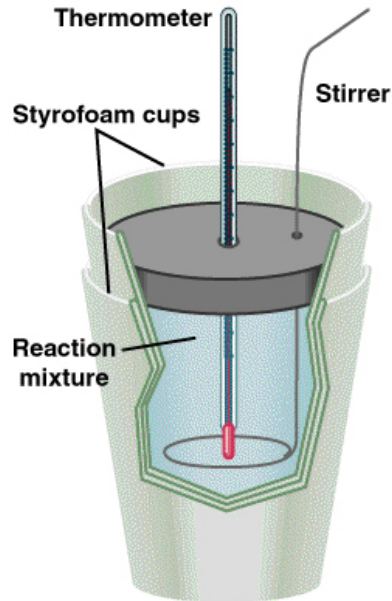
La calorimétrie à volume constant

- Exemple: On a brûlé 1.922 g de méthanol (CH_3OH) dans une bombe calorimétrique à volume constant. La température de l'eau et de la bombe s'est élevée de 4.20°C . Si la quantité d'eau était de 2000 g exactement et que la capacité calorifique du calorimètre est de 2.02 kJ/K , calculez la chaleur molaire de combustion du méthanol. La chaleur spécifique de l'eau est 4.184 J/(g K) .

La calorimétrie à pression constante

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Constant-Pressure Calorimeter



- pour des réactions autres que des combustions (i.e., des réactions endothermiques ou moins exothermiques)

$$Q_{\text{réaction}} = -(Q_{\text{eau}} + Q_{\text{calorimètre}})$$

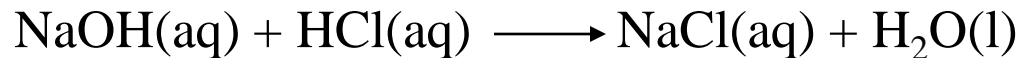
où $Q_{\text{calorimètre}}$ a été déterminée en avance

- car on est à pression constante

$$Q_{\text{réaction}} = \Delta H$$

La calorimétrie à pression constante

- Exemple: On mélange 100 mL d'une solution de HCl à 0.500 mol/L avec 100 mL d'une solution de NaOH à 0.500 mol/L dans un calorimètre à pression constante dont la capacité calorifique est de 335 J/K. La température initiale des solutions est de 22.50°C. La température finale est de 24.90°C. Calculez la chaleur de la réaction de neutralisation:



Supposez que les masses volumiques et chaleurs spécifiques des solutions sont les mêmes que celles de l'eau pure (1.00 g/mL et 4.184 J/(g K), respectivement)

La calorimétrie à pression constante

- Solution:

$$Q_{\text{réaction}} = -(Q_{\text{solution}} + Q_{\text{calorimètre}})$$

$$Q_{\text{solution}} = m_{\text{eau}} \cdot s_{\text{eau}} \cdot \Delta T = (200 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot \text{K})(2.40 \text{ K}) = 2008 \text{ J} = +2.01 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{calorimètre}} = C_{\text{calorimètre}} \cdot \Delta T = (335 \text{ J/K})(2.40 \text{ K}) = 804 \text{ J} = 0.804 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{réaction}} = -(2.01 \text{ kJ} + 0.80 \text{ kJ}) = -2.81 \text{ kJ}$$

N.B. cette chaleur a été libérée pour la réaction de $(0.500 \text{ mol/L})(0.100 \text{ L}) = 0.0500$ moles d'acide et de base, donc si 1.00 mole de HCl réagit avec 1.00 mole de NaOH,

$$\text{chaleur de neutralisation} = \frac{-2.81 \text{ kJ}}{0.0500 \text{ mol}} = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

L'enthalpie standard de formation

- on est seulement capable de mesurer des variations d'enthalpie, ΔH , et non pas des enthalpies absolues (i.e., H tout seul)
- parce que nous sommes intéressés seulement à des variations d'enthalpie, on est libre de choisir n'importe quel point de référence (i.e., notre “zéro”)
- arbitrairement, on a choisi de dire que l'enthalpie standard de formation, ΔH_f° , de tout élément dans sa forme allotropique la plus stable (i.e., leur état standard) est de zéro
- ensuite, ΔH_f° pour toute autre substance est la quantité de chaleur produite ou absorbée quand une mole de cette substance est formée à partir de ces éléments dans leurs états standards à une pression de 1 atm

L'enthalpie standard de formation

- quelques exemples:

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = 0, \text{ par définition}$$

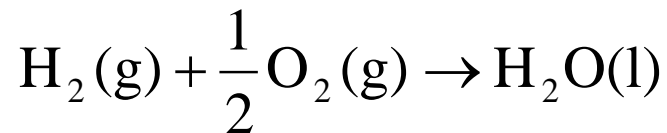
$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0, \text{ par définition}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_3, \text{g}) > 0, \text{ car O}_2 \text{ est plus stable}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C, graphite}) = 0, \text{ par définition}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C, diamant}) > 0, \text{ car le graphite est plus stable}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ car la réaction}$$

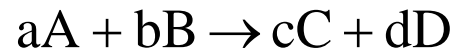


libère 285.8 kJ de chaleur

L'enthalpie standard de réaction

- à l'aide des enthalpies standard de formation, ΔH_f° , on peut calculer l'enthalpie standard de réaction, $\Delta H_{\text{réaction}}^\circ$, i.e., l'enthalpie d'une réaction qui se produit sous une pression de 1 atm

- ex.; pour la réaction



$$\Delta H_{\text{réaction}}^\circ = \left[c \Delta H_f^\circ (C) + d \Delta H_f^\circ (D) \right] - \left[a \Delta H_f^\circ (A) + b \Delta H_f^\circ (B) \right]$$

- la formule générale est

$$\Delta H_{\text{réaction}}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

où m et n sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits

L'enthalpie standard de formation

- Parfois, on peut déterminer ΔH_f° d'un composé en réagissant directement ses éléments dans leurs états standards

ex.; pour la réaction $\text{C}(\text{graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
la réaction est totale et 393.5 kJ de chaleur sont libérés, donc
par définition, $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ}$

- cependant, pour d'autres composés, il est plus difficile de trouver ΔH_f° car la synthèse directe du composé à partir de ses éléments dans leurs états standards est impossible

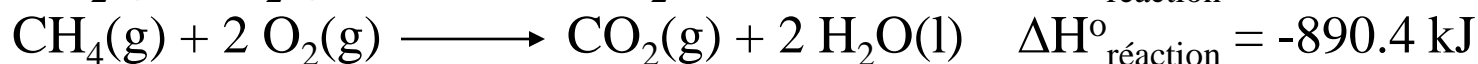
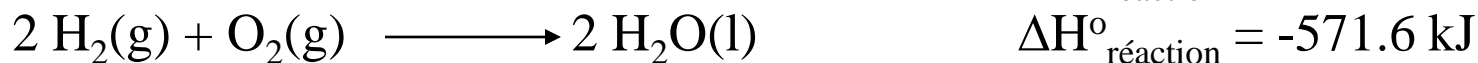
ex.; la réaction $\text{C}(\text{graphite}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
ne se produit pas

La loi de Hess

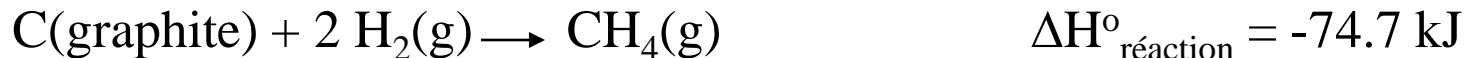
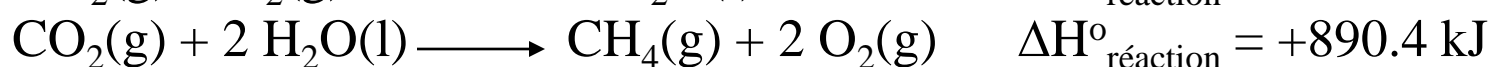
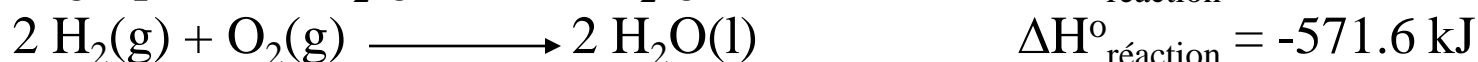
- la loi de Hess: quand les réactifs sont transformés en produits, la variation d'enthalpie est la même, que la réaction ait lieu en une étape ou en plusieurs étapes
- autrement dit, en autant que le point de départ (les réactifs) et le point final (les produits) soient les mêmes, la valeur de ΔH ne change pas avec la trajectoire choisie pour se rendre des réactifs aux produits

La loi de Hess

- Exemple: Avec l'aide des équations thermochimiques suivantes, calculez l'enthalpie de formation du méthane



- Solution: Sommez les trois équation thermochimiques suivantes:



donc $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.7 \text{ kJ}$

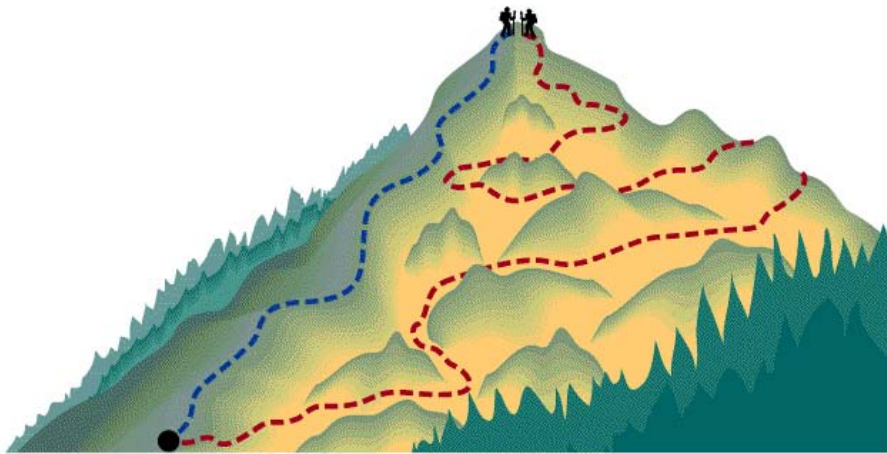
La thermodynamique

- thermochimie: l'étude des échanges de chaleur dans les réactions chimiques
- la thermochimie est une branche de la thermodynamique
- thermodynamique: l'étude des transformations du point de vue des variations et des échanges d'énergie qui les accompagnent
- on considère aussi le travail (et non pas juste la chaleur) dans la thermodynamique

Fonctions d'état

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Potential Energy—A State Function



- l'état du système est défini par les valeurs de toutes les variables macroscopiques telles que la composition, la température, la pression, et le volume
- une fonction d'état est une propriété du système qui est déterminée par l'état du système, indépendamment de la manière que le système a atteint son état

Fonctions d'état

- eg.; qu'on refroidisse 1 L d'eau de 30°C à 20°C à 1 atm ou qu'on réchauffe 1 L d'eau de 10°C à 20°C à 1 atm, les deux échantillons d'eau auront la même pression, volume, température, masse, énergie, enthalpie, chaleur spécifique, etc., car ces propriétés sont des fonctions d'état
- une équation d'état est une équation qui relie des fonctions d'état

eg.; $PV=nRT$ est une équation d'état car elle fixe la valeur de la quatrième fonction, si trois des quatres (P, V, n, T) sont connues

Le premier principe de la thermodynamique

- le premier principe de la thermodynamique:

L'énergie peut être convertie d'une forme à une autre, mais elle ne peut être ni créée ni détruite.

- le premier principe dit que la variation dans l'énergie interne du système (ΔU) est contrebalancé par une variation de l'énergie de l'environnement afin que l'énergie de l'univers ne change pas

Le premier principe de la thermodynamique

- on peut exprimer le premier principe mathématiquement

$$\Delta U = Q + W$$

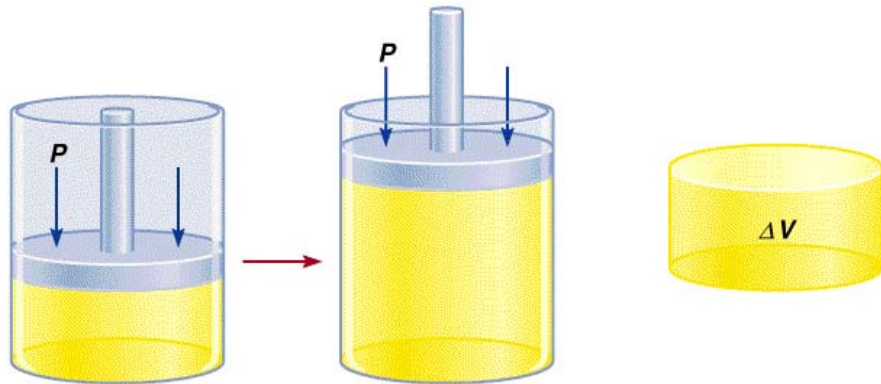
où Q est la chaleur transférée au système et W est le travail fait sur le système

- si $Q > 0$, on a une transformation endothermique
- si $Q < 0$, on a une transformation exothermique
- si $W > 0$, un travail a été fait sur le système et l'énergie du système a augmenté
- si $W < 0$, un travail a été fait par le système et l'énergie du système a diminué

Le travail PV

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Expansion of a Gas



- on va considérer le travail électrique lorsqu'on étudiera l'électrochimie
- pour le travail mécanique, le travail d'expansion (travail PV) d'un gaz sera surtout important

$$W = -P \Delta V$$

- lors d'une compression (nécessite le calcul intégral)

$$W = -nRT \ln (V_f/V_i)$$

Le travail PV

- Exemple: Le volume d'un gaz passe de 264 mL à 971 mL à température constante. Calculez le travail effectué (en joules) par le gaz s'il se dilate (a) dans le vide et (b) en opposition à une pression constante de 4.00 atm.
- Solution: On doit travailler avec les unités SI:

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad 1 \text{ mL} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$(a) P = 0 \text{ donc } W = 0$$

$$(b) W = -P\Delta V = -(4.00 \text{ atm}) \cdot \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}}\right) \cdot (971 \text{ mL} - 264 \text{ mL}) \cdot \left(\frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ mL}}\right)$$
$$W = -287 \text{ J}$$

Le travail et la chaleur

- dans ce dernier exemple, on voit que la valeur de W dépend de la trajectoire et n'est donc pas une fonction d'état
- parce que $\Delta U = Q + W$, qu'on sait que U est une fonction d'état et que W ne l'est pas, on sait que Q n'est pas une fonction d'état
 - la valeur de W dépend de la trajectoire choisie, mais la valeur de ΔU est indépendante de la trajectoire, donc la valeur de Q doit aussi dépendre de la trajectoire choisie

Le travail et la chaleur

- Exemple: Un gaz se dilate et effectue un travail PV égal à 279 J sur le milieu extérieur. En même temps, il absorbe 216 J de chaleur. Quelle est la variation dans l'énergie du système.

- Solution: $W = -279 \text{ J}$
 $Q = +216 \text{ J}$

$$\Delta U = Q + W = +216 \text{ J} + (-279 \text{ J}) = -63 \text{ J}$$

L'enthalpie et le premier principe de la thermodynamique

- à volume constant, le travail PV est égal à zéro car $\Delta V = 0$, donc $\Delta U = Q + W = Q$
 - pour toute réaction à volume constant, la valeur de Q nous donne ΔU
- cependant, les réactions à pression constante sont d'un plus grand intérêt, et si un gaz est produit ou consommé, ΔV n'est pas négligeable

ex.; lors de la réaction, $2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

le $\text{H}_2\text{(g)}$ doit faire du travail PV quand il doit repousser l'air pour entrer dans l'atmosphère

L'enthalpie et le premier principe de la thermodynamique

- pour n'importe quelle réaction, $\Delta U = Q + W$
- pour une réaction à pression constante, $\Delta H = Q$
- donc pour une réaction à pression constante, $\Delta U = \Delta H + W$
- si on considère seulement le travail PV à pression constante, i.e., $W = -P \Delta V$

$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V \quad \text{ou} \quad \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

- parce que U, P, et V sont des fonctions d'état, H est une fonction d'état aussi

L'enthalpie et le premier principe de la thermodynamique

- si on dit que ΔV dépend seulement des variations dans le nombre de moles de gaz produites ou consommées (i.e., le volume des solides et liquides est négligeable en comparaison) $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta(PV)$

- faisant l'approximation que les gaz se comportent comme des gaz parfaits $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$

- car la température est constante: $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$

où Δn = nombre de moles de produits gazeux

- nombre de moles de réactifs gazeux

et on utilise $R = 8.3145 \text{ J}/(\text{K mol})$

- On veut chauffer de l'eau en faisant la combustion de l'éthane (C_2H_6) à 25.0°C et une pression de 1.00 atm (N.B. la combustion est la réaction d'une substance avec le $\text{O}_2(\text{g})$ pour produire le $\text{CO}_2(\text{g})$ et le $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$). Toute la chaleur libérée par cette réaction rentre dans 2.000 kg d'eau pour augmenter sa température de 25.0°C à 60.0°C . Quel volume d'éthane (C_2H_6) doit on utiliser?

- $\Delta H^\circ_f(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -103.9\text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5\text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8\text{ kJ mol}^{-1}$
- $s(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$