

La thermodynamique II

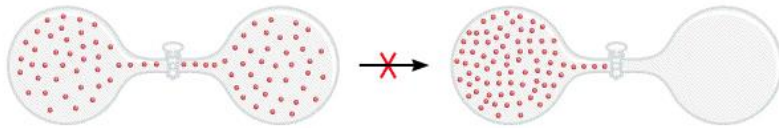
Les processus spontanés

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

Spontaneous and Nonspontaneous Processes



(a)



(b)

- on veut savoir si une réaction va se produire ou non, i.e., on veut savoir si la réaction est spontanée ou non-spontanée
- on sait que processus (a) est spontané, i.e., il se produira naturellement
- on sait que le processus (b) est non-spontané, i.e., il ne se produira pas naturellement
- on veut une méthode générale afin de prédire si une réaction sera spontanée ou non spontanée

Les processus spontanés

- quelques exemples de processus spontanés:
 - dans une chute, l'eau tombe toujours, elle ne remonte jamais
 - un cube de sucre se dissout dans le café, mais le sucre dissout ne reprend pas la forme du cube
 - au-dessus de 0°C, la glace fond mais l'eau ne gèle pas
 - la chaleur passe d'un objet chaud à un objet froid, et jamais d'un objet froid à un objet chaud
 - le fer exposé à l'eau et l'oxygène forme de la rouille, mais la rouille ne redevient pas spontanément du fer
- N.B. une réaction spontanée n'est pas nécessairement rapide

Les processus spontanés

- la spontanéité n'est pas une question énergétique
 - ex.; dans la figure (a) sur la deuxième page, l'énergie du gaz ne change pas lors de l'expansion dans le vide (l'énergie cinétique ne varie pas si la température est fixe)
 - ex.; lors d'un transfert de chaleur d'un objet chaud, C, à un objet froid, F, l'énergie de C tombe, l'énergie de F monte, et l'énergie de l'univers ne change pas (le premier principe de la thermodynamique)

L'entropie

- l'entropie (S) est une grandeur qui mesure directement le désordre d'un système
- plus le désordre est grand dans un système, plus son entropie sera grande
- l'entropie et la probabilité sont reliés
 - ex.; dans la figure sur la deuxième page, la probabilité de trouver toutes les (disons 100) molécules de gaz sur le même côté est $(1/2)^{100} = 8 \times 10^{-31}$
 - un système ordonné (basse entropie) est peu probable
 - un système désordonné (haute entropie) est très probable

L'entropie

- une autre définition d'entropie vient du travail de Carnot

$$\Delta S = Q / T$$

où ΔS est le changement d'entropie dans le système lors d'un transfert de chaleur, Q , à une température T

- les unités pour l'entropie sont J/K
- le troisième principe de la thermodynamique (on ne touchera pas ce principe dans le cours) nous permet d'avoir une entropie absolue S° pour chaque composé (à comparer avec l'enthalpie où chaque composé a un ΔH_f° qui est relatif à un standard)

L'entropie

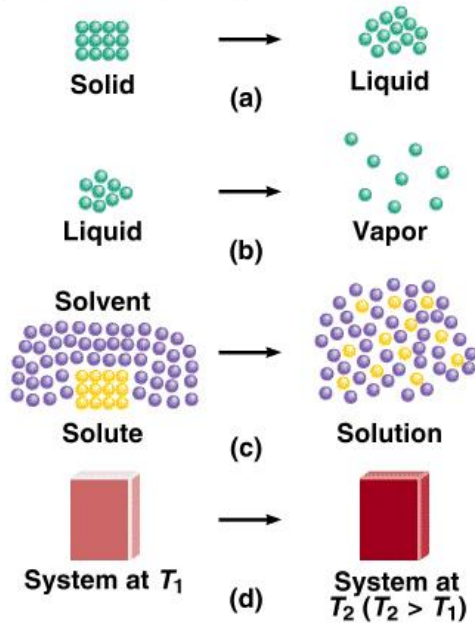
- en accord avec l'idée que l'entropie correspond au désordre, on observe que
 - $S(\text{solide}) < S(\text{liquide}) < S(\text{gaz})$
i.e., le désordre augmente en allant de solide à liquide à gaz
 - ex.; $S(\text{diamant}) < S(\text{graphite})$

i.e., le diamant a moins de désordre que le graphite
 - pour une réaction où le désordre augmente, $\Delta S > 0$
 - pour une réaction où le désordre diminue, $\Delta S < 0$
 - la valeur de ΔS est indépendante de la trajectoire choisie, i.e., S est une fonction d'état (raisonnable, car la différence dans le désordre des points initiaux et finaux ne devrait pas dépendre de la trajectoire choisie pour les joindre)

L'entropie

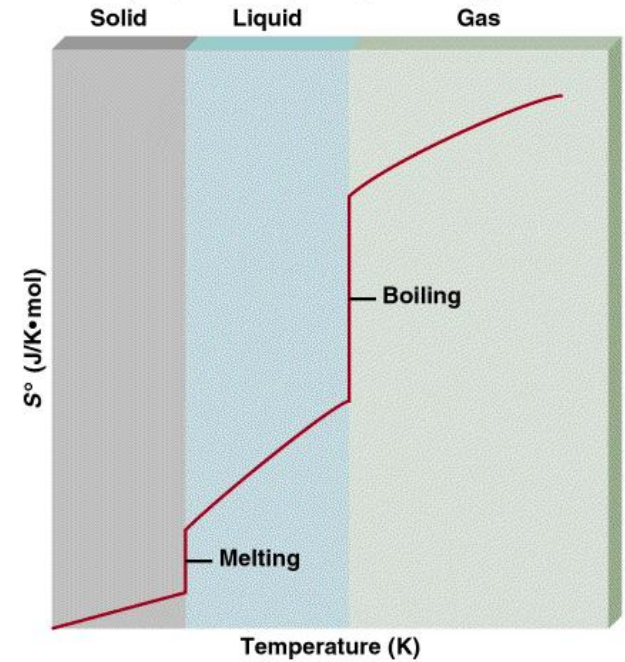
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Processes that Lead to an Increase in Entropy of the System



Entropy Increase of a Substance

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



Le deuxième principe de la thermodynamique

- le deuxième principe de la thermodynamique:

L'entropie de l'univers augmente dans un processus spontané et reste inchangée dans un processus à l'équilibre.

- l'entropie de l'univers ne peut jamais diminuer

Le deuxième principe de la thermodynamique

- mathématiquement, le deuxième principe dit
 - processus spontané: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$
 - processus à l'équilibre: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$
- N.B. pour un processus spontané, le changement dans l'entropie du système, ΔS_{syst} , peut être négatif tant que le changement dans l'entropie de l'environnement, ΔS_{ext} , est suffisamment positif pour que le changement dans l'entropie de l'univers, ΔS_{univ} , soit positif
- si une réaction, telle qu'elle est écrite, a un ΔS_{univ} négatif, la réaction inverse se produira spontanément

Le calcul de $\Delta S_{\text{réaction}}$

- sous les conditions standards, la variation d'entropie standard pour la réaction: $a A + b B \longrightarrow c C + d D$ est donnée par

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

ou, en général,

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

où m et n sont les coefficient stoechiométriques de la réaction

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe nous dit que pour une réaction spontanée

$$\Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

- cependant, on veut juste se concentrer sur le système qu'on étudie
- Carnot a montré qu'à température constante, $\Delta S = Q/T$, donc

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$

où Q est la chaleur qui rentre dans le système (donc $-Q$ est la chaleur qui rentre dans l'environnement)

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe devient (remplaçant aussi ΔS_{syst} par ΔS)

$$\Delta S - \frac{Q}{T} > 0$$

- à pression constante, $Q = \Delta H$, donc

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

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

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

- on définit la variation d'enthalpie libre (ΔG) à température constante

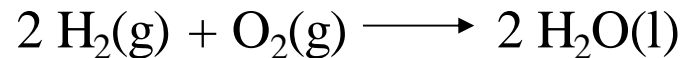
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

La fonction de Gibbs

- G , la fonction de Gibbs, est une fonction d'état
- la dérivation précédente démontre qu'à température et à pression constantes
 - si $\Delta G < 0$: la réaction est spontanée
 - si $\Delta G > 0$: la réaction est non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé)
 - si $\Delta G = 0$: le système est en équilibre
- on peut prédire si une réaction est spontanée ou non-spontanée en considérant seulement le système

L'enthalpie libre

- la valeur de ΔG correspond à l'énergie disponible (“libre”) pour faire un travail, i.e., si une réaction a une valeur pour ΔG de -100 kJ, on peut faire un maximum de 100 kJ de travail
- considère la combustion de l'hydrogène à une pression de 1 atm et 298 K



$$\Delta H = -571.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = -327.2 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = -474.2 \text{ kJ}$$

- on libère 571.6 kJ de chaleur (énergie) lors de la combustion à pression constante mais la limite théorique pour la conversion de cette chaleur en travail est seulement 474.2 kJ

L'enthalpie libre

- Pourquoi ne peut-on pas avoir une efficacité de 100% et convertir en travail toute cette énergie sous forme de chaleur?
- N.B. l'entropie du système a diminué par 327.2 J/K, donc l'entropie de l'environnement doit augmenter par un *minimum* de 327.2 J/K
- la seule façon d'augmenter l'entropie de l'environnement est de transférer la chaleur du système à l'environnement (encore, Q dans la formule ci-dessous est la chaleur qui entre dans le système, donc -Q est la chaleur qui entre dans l'environnement)

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$
$$+ 327.2 \text{ J/K} = -Q/298.15\text{K} \quad \therefore \quad Q = -97.5\text{kJ}$$

L'enthalpie libre

- dans notre exemple, 97.5 kJ de chaleur doit absolument rester dans l'environnement afin de respecter le deuxième principe
- donc, des 571.6 kJ de chaleur dégagés par la réaction, seulement $(571.6 - 97.5 =)$ 474.1 kJ sont disponibles (“libres”) pour faire du travail
- l'enthalpie “libre” est donc -474.1 kJ (le système fait du travail, donc le signe est négatif)
 - la différence de 0.1 kJ entre cette valeur et la valeur de ΔG au début est due à des erreurs d'arrondissement

Les variations d'enthalpie libre standard

- tout comme on a un ΔH° , on a un ΔG° , i.e., la variation d'enthalpie libre standard où les réactifs à l'état standard sont convertis en produits sous les conditions standards (pression = 1 atm, concentrations = 1 M)
- pour la réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta G^\circ = [c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D)] - [a \Delta G_f^\circ(A) + b \Delta G_f^\circ(B)]$$

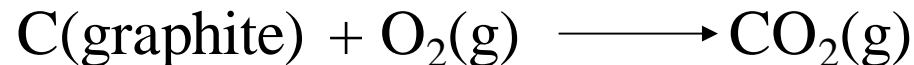
ou de façon plus générale

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$$

où m et n sont les coefficients stoechiométriques

L'enthalpie libre standard de formation

- l'enthalpie libre standard de formation, ΔG_f° , d'un composé est la variation d'enthalpie libre qui se produit quand une mole d'un composé est synthétisée à partir de ses éléments à leur état standard
- par définition, ΔG_f° d'un élément dans son état standard est zéro
- ex.; la valeur de $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$ est la valeur de ΔG° pour la réaction



Les variations d'enthalpie libre standard

- Exemple: Calculez les variations d'enthalpie libre standard des réactions suivantes, à 25°C: (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$
(b) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta G_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Br}_2, \text{l}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{HBr}, \text{g}) = -53.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -32.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.2 \text{ kJ}$$

- Solution:

$$(a) \Delta G^\circ = [(2)(-53.2) - (1)(0) - (1)(0)] \text{ kJ} = -106.4 \text{ kJ}$$

$$(b) \Delta G^\circ = [(4)(-394.4) + (6)(-237.2) - (1)(-32.9) - (1)(0)] \text{ kJ} = -2967.9 \text{ kJ}$$

- Pour la combustion d'une mole de méthane dans un système fermé sous une pression constante de 1.00 atm et à une température de 25°C: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ calculez les valeurs de Q, W, ΔU° , ΔH° , ΔS° , ΔG° , $\Delta S_{\text{environs}}$, et $\Delta S_{\text{univers}}$

- données (toutes à 25°C):
 - $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.8 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -285.8 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta G^\circ_{\text{f}}(\text{CH}_4, \text{g}) = -50.7 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta G^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.4 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta G^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -237.1 \text{ kJ/mol}$

La température et les réactions chimiques

- la variation dans l'enthalpie libre est donnée par $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- si ΔH est négatif et ΔS est positif, ΔG est toujours négatif et la réaction se produit spontanément à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est négatif, ΔG est toujours positif et la réaction est spontanée dans le sens opposé à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est positif la réaction se produit spontanément à température élevée, mais à basse température, la réaction est spontanée dans le sens opposé
- si ΔH est négatif et ΔS est négatif, la réaction se produit spontanément à basse température, mais à température élevée, la réaction est spontanée dans le sens opposé

La température et les réactions chimiques

- avec les valeurs exactes de ΔH° et ΔS° , on peut prédire la température où ΔG° change de signe, i.e., la température où la réaction devient spontanée (ou non-spontanée) sous les conditions standards

- ex.; pour la réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned} \square \quad \Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})] \\ &= [(-635.6)+(-393.5)] \text{ kJ} - [-1206.9] \text{ kJ} = +177.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \square \quad \Delta S^\circ &= [\Delta S^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta S^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta S^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})] \\ &= [39.8+213.6] \text{ J/K} - [92.9] \text{ J/K} = +160.5 \text{ J/K} \end{aligned}$$

La température et les réactions chimiques

- pour notre exemple, à 25°C,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (+177\,800\text{ J}) - (298.15\text{ K})(160.5\text{ J/K})$$

$$\Delta G^\circ = +130\,000\text{ J} = 130.0\text{ kJ}$$

- la réaction n'est pas spontanée à 25°C
- on veut trouver la température où ΔG° devient égal à zéro

$$\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 \quad \therefore \quad T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

- dans notre exemple, $T = (177\,800\text{ J})/(160.5\text{ J/K}) = 1108\text{ K}$ ou 835°C

La température et les réactions chimiques

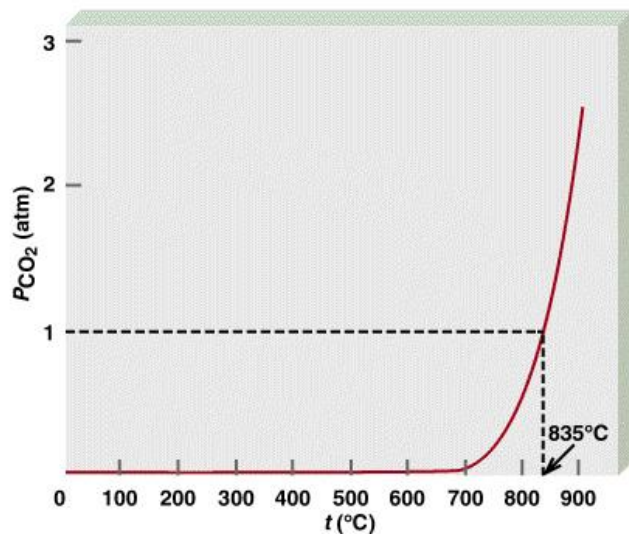
- dans notre exemple:
 - la réaction est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) sous les conditions standards au-dessus de 835°C
 - la réaction est non-spontanée ($\Delta G^\circ > 0$) sous les conditions standards en dessous de 835°C

N.B. on parle ci-haut seulement de la spontanéité sous les conditions standards, i.e., lorsque le $\text{CO}_2(\text{g})$ est présent à une pression de 1 atm

La température et les réactions chimiques

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

Equilibrium Pressure of CO₂ from the Decomposition of CaCO₃



- dans notre exemple, le CO₂(g) a toujours une certaine pression
- à 835°C, où $\Delta G^\circ = 0$, la pression de CO₂(g) égale 1 atm
- N.B. la formule $T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$ est seulement valide si les variations d'enthalpie et d'entropie ne varient pas avec la température
 - une bonne *approximation*

Les changements de phase

- lors d'une transition de phase, on a un équilibre entre les deux phases, donc

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \quad \therefore \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

- ex.; pour la fusion de l'eau, $\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = \frac{6010 \text{ J/mol}}{273.15 \text{ K}} = 22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

- ex.; pour l'ébullition de l'eau, $\Delta H = 40.79 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = \frac{40790 \text{ J/mol}}{373.15 \text{ K}} = 109.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

- N.B. pour la congélation et la condensation, ΔS égal -22.0 J/(K mol) et -109.3 J/(K mol) , respectivement

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- N.B. ΔG° est la variation d'enthalpie libre standard, i.e., la variation lorsqu'on commence avec les réactifs à l'état standard (ex.; gaz à 1 atm et solutés à 1 mol/L (ou M)) et on finit également avec les produits à l'état standard
- on est souvent intéressé à des situations autres que les conditions standards
- quand les conditions ne sont pas standard, on utilise ΔG

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- la relation entre ΔG et ΔG° est $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
où R est la constante de gaz dans les unités SI (8.3145 J/(K mol)), T est la température absolue, et Q est le quotient réactionnel
- le quotient réactionnel pour la réaction $b B + c C \longrightarrow d D + e E$ est donné par

$$Q = \frac{(a_D)^d (a_E)^e}{(a_B)^b (a_C)^c}$$

où $a_x = 1$ si X est un solide ou un liquide
 $= P_x$ (en atm) si X est un gaz
 $= [X]$ (en mol/L) si X est un soluté

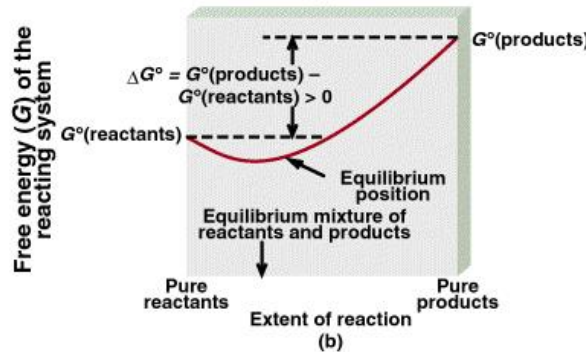
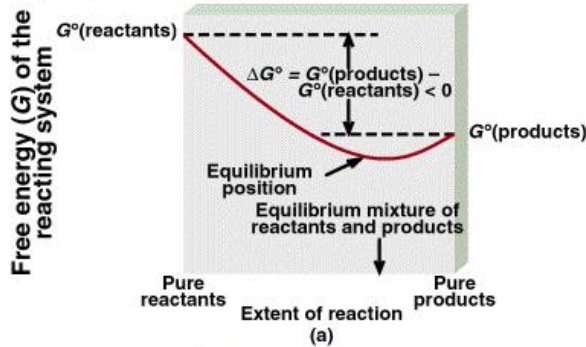
L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- pour des conditions arbitraires $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
- il est donc possible de pousser une réaction à se produire spontanément (dans n'importe quelle direction) en jouant avec la valeur de Q
 - ex.; si ΔG° est positif, on peut rendre $Q \ll 1$ afin que $RT \ln Q$ est très négatif et $\Delta G < 0$
- un équilibre s'établit entre la réaction et la réaction opposée lorsque $RT \ln Q = - \Delta G^\circ$

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

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

Plots of Free Energy of a Reacting System Versus the Extent of the Reaction



- à l'équilibre, $\Delta G = 0$, et $Q = K$, donc

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

- si ΔG° est négatif, $K > 1$ et les produits dominant à l'équilibre
- si ΔG° est positif, $K < 1$ et les réactifs dominant à l'équilibre

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- la formule $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ est une des équations les plus importantes en chimie car elle relie ΔG° et la constante d'équilibre
- pour des réactions où soient les réactifs ou soient les produits dominant à l'équilibre, on peut utiliser ΔG° pour calculer K
 - ex.; pour la réaction
$$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$$

$K = 4.0 \times 10^{-31}$ à 25°C , et il n'est donc pas pratique de mesurer P_{NO} dans une telle situation (car elle est très très petite) donc on utilise ΔG° pour déterminer K , et ensuite, P_{NO}

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- Exemple: Calculez la constante d'équilibre de la réaction suivante, à 25°C: $2 \text{O}_3 (\text{g}) \longleftrightarrow 3 \text{O}_2 (\text{g})$

- Solution: $\Delta G_f^\circ(\text{O}_3, \text{g}) = +163.4 \text{ kJ}$

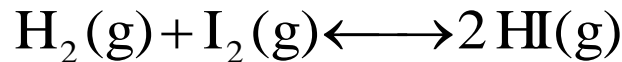
$$\Delta G^\circ = [(3)(0) - (2)(163.4)] \text{ kJ} = -326.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \therefore \quad \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\begin{aligned} K &= e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-(-326800 \text{ J}) / (8.3145 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298.15 \text{ K})} \\ &= e^{131.83} = 1.79 \times 10^{57} \end{aligned}$$

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- Exemple: La valeur de ΔG° pour la réaction



est de 2.60 kJ à 25°C. Au cours d'une expérience, les pressions initiales sont $P_{\text{H}_2} = 4.26 \text{ atm}$, $P_{\text{I}_2} = 0.024 \text{ atm}$, et $P_{\text{HI}} = 0.23 \text{ atm}$. Calculez ΔG pour la réaction et prédisez le sens de la réaction.

- Solution:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \left[2600 + (8.3145)(298.15) \ln \frac{(0.23)^2}{(4.26)(0.024)} \right] \text{J} = 970 \text{ J} = 0.97 \text{ kJ}$$

donc le HI(g) se décomposera spontanément pour reformer le H₂(g) et I₂(g)

L'équation de van't Hoff

- on peut déterminer les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir des constantes d'équilibre (K_1 et K_2) à deux différentes températures (T_1 et T_2 , respectivement)

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -RT_1 \ln K_1$$

$$\Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

L'équation de van't Hoff

- prenant la différence, $\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1}$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- l'équation ci-dessus est l'équation de Van't Hoff
- une fois qu'on connaît ΔH° (à partir de l'équation de Van't Hoff) et ΔG° (à partir de $\Delta G^\circ = -RT \ln K$), on peut calculer ΔS° (où T est la température qui correspond à la valeur de ΔG° qu'on utilise)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \therefore \quad \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

- Pour la réaction $A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons 2 C(aq)$ la constante d'équilibre est 10.3 à 25°C et 17.7 à 45°C. Faisant l'approximation que ΔH° et ΔS° ne varient pas avec la température, calculez les valeurs de ΔH° , ΔS° , ΔG° à 75°C, et la constante d'équilibre à 75°C.