

# 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

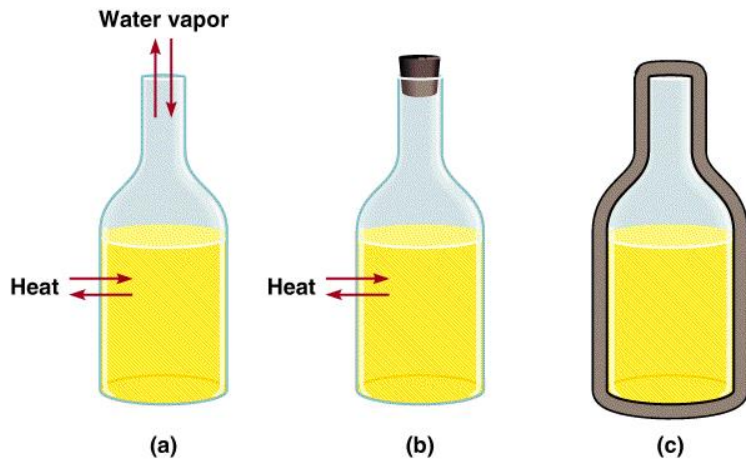
## Les variations d'énergie au cours des réactions chimiques

- 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

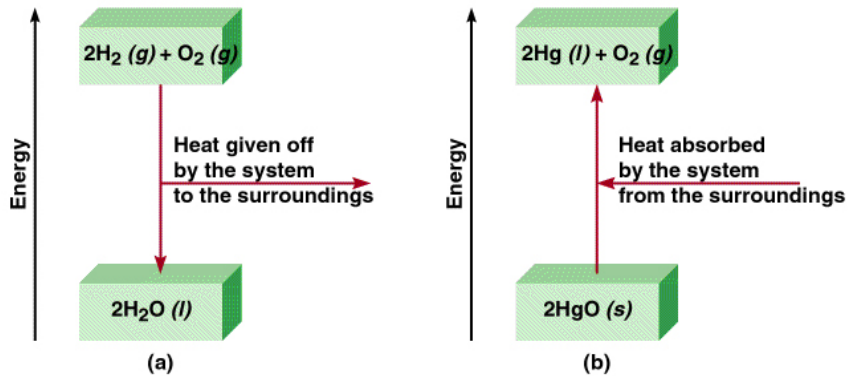


- (a) un système ouvert permet l'échange de matière et d'énergie avec l'environnement
- (b) un système fermé permet le transfert d'énergie, mais pas de matière
- (c) un système isolé ne permet le transfert ni d'énergie ni de matière

# 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

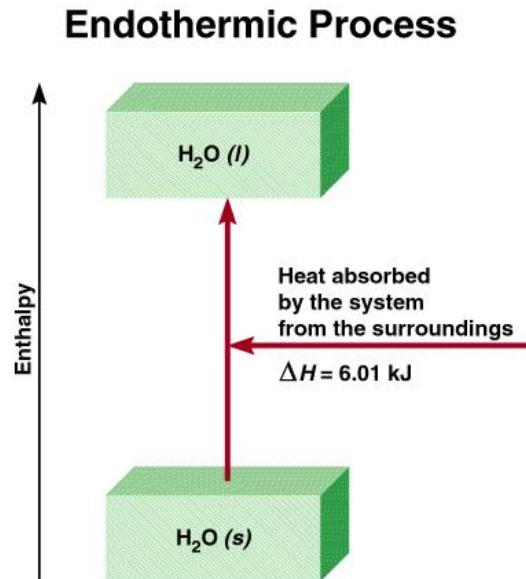


- toute transformation qui dégage de la chaleur est dite exothermique

– 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



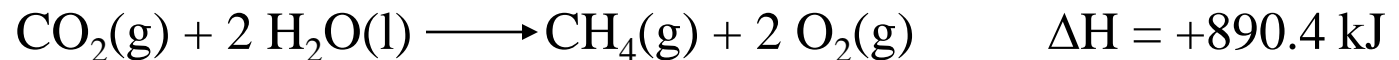
# Les équations thermochimiques



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

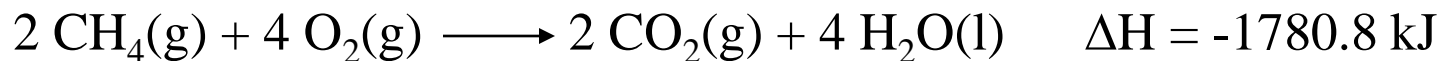
- pour la réaction inverse



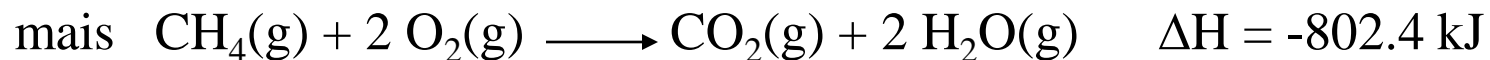
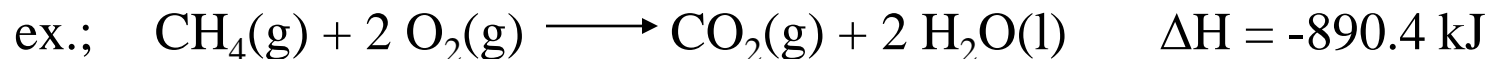
on doit fournir 890.4 kJ de chaleur afin qu'elle se produise

# Les équations thermochimiques

- si on double le nombre de réactifs et de produits, la valeur de  $\Delta H$  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,  $\Delta T$ , 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  $869 \text{ g}$  passe de  $94^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C}$ . Calculez la quantité de chaleur libérée par le métal.
- Solution:

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

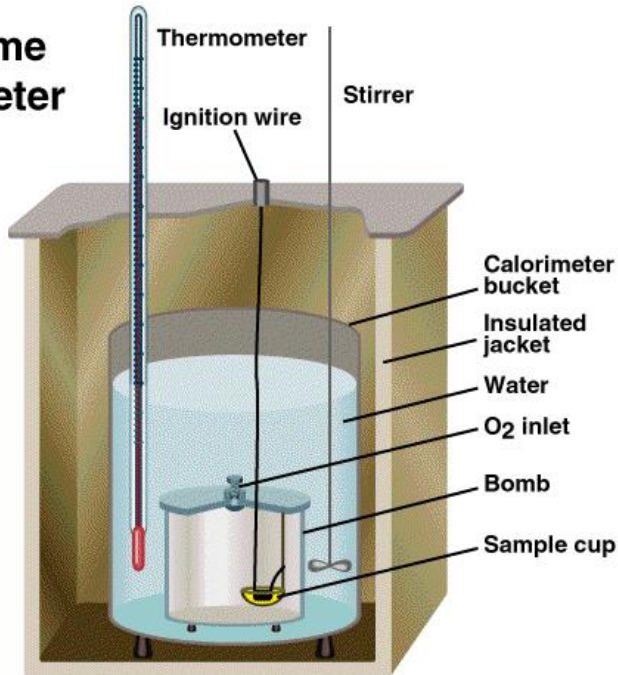
$$Q = -34.3 \times 10^4 \text{ J} = -34.3 \text{ kJ}$$

réaction exothermique, donc  $34.3 \text{ kJ}$  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  $C_{\text{bombe}}$  a été déterminée en avance par la combustion d'un standard

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

# La calorimétrie à volume constant

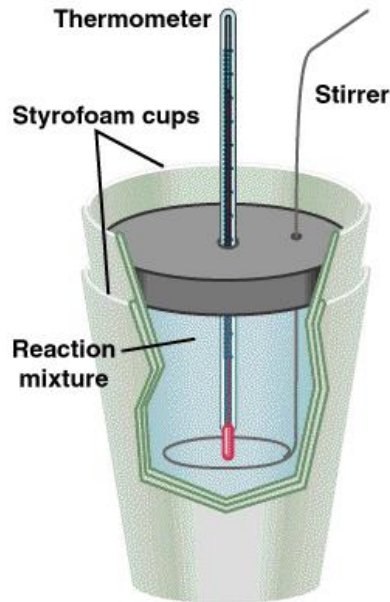
- Exemple: On a brûlé 1.922 g de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) dans une bombe calorimétrique à volume constant. La température de l'eau et de la bombe s'est élevée de  $4.20^\circ\text{C}$ . Si la quantité d'eau était de 2000 g exactement et que la capacité calorifique du calorimètre est de  $2.02 \text{ kJ/K}$ , calculez la chaleur molaire de combustion du méthanol. La chaleur spécifique de l'eau est  $4.184 \text{ J/(g K)}$ .



# 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)

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

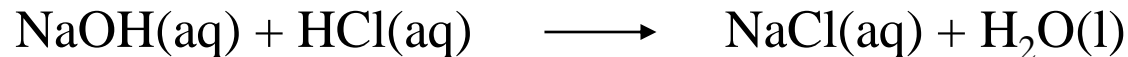
où  $Q_{\text{calorimètre}}$  a été déterminée en avance

- 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,  $\Delta H$ , 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,  $\Delta H_f^\circ$ , de tout élément dans sa forme allotropique la plus stable (i.e., leur état standard) est de zéro
- ensuite,  $\Delta H_f^\circ$  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:

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

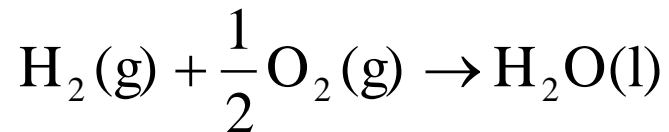
$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0, \text{ par définition}$$

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

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

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

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

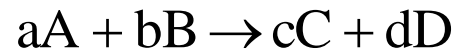


libère 285.8 kJ de chaleur

# L'enthalpie standard de réaction

- à l'aide des enthalpies standard de formation,  $\Delta H_f^\circ$ , 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  $\Delta H_f^\circ$  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  $\Delta H_f^\circ$  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

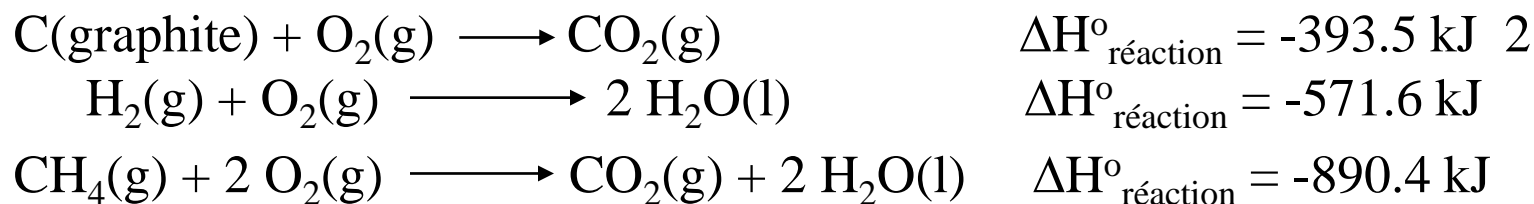
# La loi de Hess

- 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  $\Delta H$  ne change pas avec la trajectoire choisie pour se rendre des réactifs aux produits

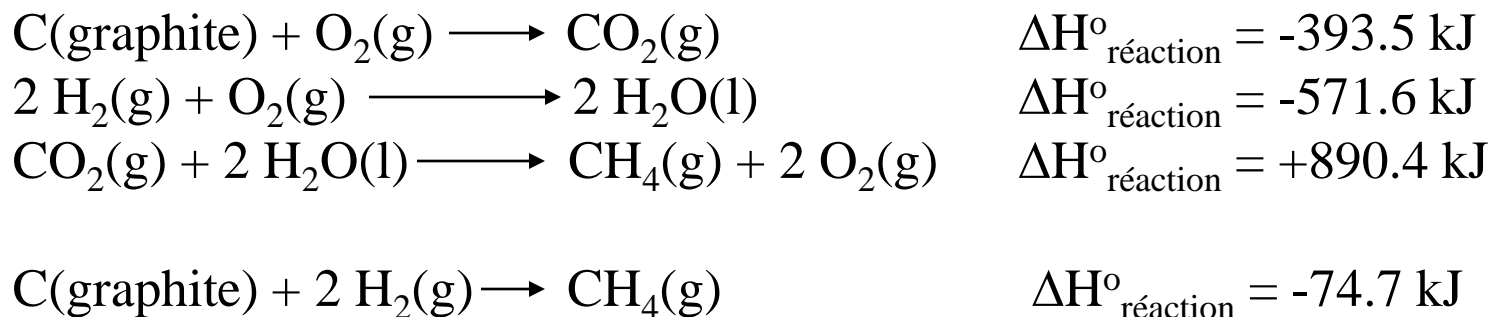


# La loi de Hess

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



- Solution: Sommez les trois équations thermochimiques suivantes:



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

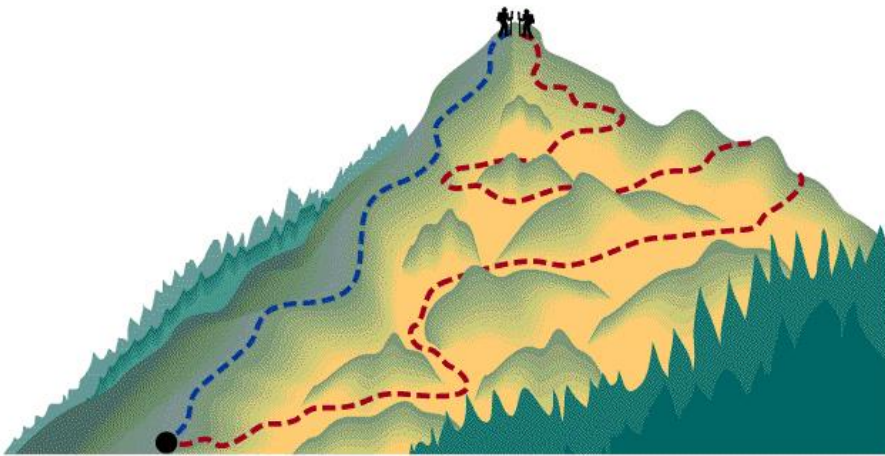
# La thermodynamique

- 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 quatre (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 ( $\Delta U$ ) 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

$$\Delta U = Q + W$$

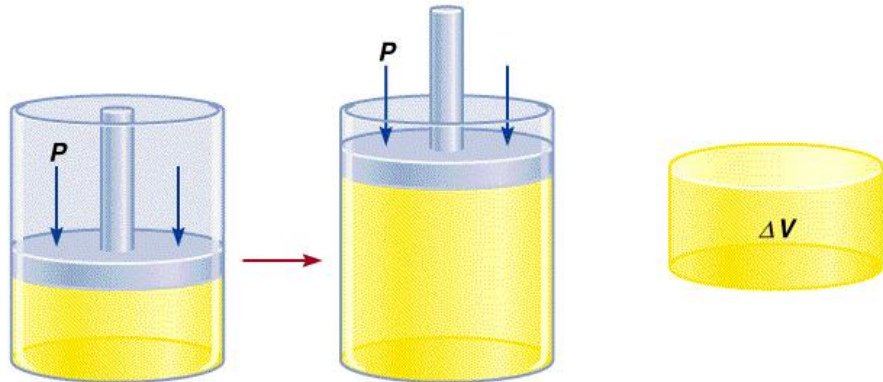
où  $Q$  est la chaleur transférée au système et  $W$  est le travail fait sur le système

- 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  $\Delta U$  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  $\Delta U$
- cependant, les réactions à pression constante sont d'un plus grand intérêt, et si un gaz est produit ou consommé,  $\Delta V$  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  $\Delta V$  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  $\Delta n$  = 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 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) à  $25.0^\circ\text{C}$  et une pression de  $1.00\text{ atm}$  (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  $2.000\text{ kg}$  d'eau pour augmenter sa température de  $25.0^\circ\text{C}$  à  $60.0^\circ\text{C}$ . Quel volume d'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) doit on utiliser?

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