

# Introduction à la thermodynamique chimique

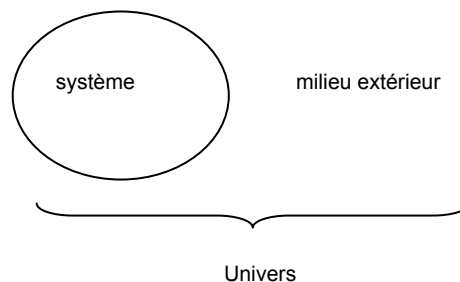
La thermodynamique est une science récente (début 19<sup>ème</sup> siècle) qui a pour but l'étude des formes d'énergie et de leurs transformations notamment transformations de chaleur en travail et vice versa. Elle a été développée à l'origine par des physiciens et ingénieurs dans le but d'augmenter l'efficacité des machines à vapeur. Elle s'est avérée très importante en chimie car elle s'intéresse au bilan énergétique des réactions chimiques (ex réaction de combustion dans les moteurs, réaction d'oxydoréduction dans les piles, accumulateurs...). Elle joue aussi un rôle important en biologie (fonctionnement des cellules...). Quelques grands noms : Nicolas Sadi Carnot (1796-1832), James Joule (1818-1889), William Thomson devenu plus tard Lord Kelvin (1824-1907), Rudolf Clausius (1822-1888), Willard Gibbs (1839-1903), Ludwig Boltzmann (1844-1906)....

## I - Notion de système

### 1) Définition

**Système** : ensemble d'objets ou de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**.

L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'**univers**.



### 2) Description du système

#### a) Paramètres d'état :

L'état d'un système est décrit par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques appelées paramètres d'état ex T, P, V, n... Certains de ces paramètres ne sont pas indépendants mais peuvent être reliés par une ou plusieurs équations d'états.

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

Avec R : constante des gaz parfaits =  $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

P : pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)

V : volume du système en mètre cube ( $\text{m}^3$ )

T : température du système en Kelvin (K)

n : nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

Rq :

- conditions normales de température et pression (CNTP)  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  à  $0^\circ\text{C}$  on peut calculer  $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
- $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

#### b) Paramètres intensifs et extensifs :

Un paramètre extensif est proportionnelle à la quantité de matière. Il est défini pour l'ensemble du système. Exemples : V, masse, quantité de matière, charge électrique...

Un paramètre intensif est défini en chaque point d'un système et est indépendant de la quantité de matière. Exemples : T, P...

#### c) Phase d'un système :

Phase : système dont l'aspect est le même en tout point. On distingue les phases : liquide (l), solide (s) et gazeuse (g).

Rq :

- Les gaz sont miscibles en toute proportion et un mélange de gaz constitue une phase unique.
- Différent chez les liquides qui peuvent être miscibles ou non (ex eau /alcool, huile/ eau) ; si deux liquides ne sont pas miscibles, on distinguera donc deux phases liquides.
- Si le système est constitué d'une seule phase, on parle de système homogène sinon d'un système hétérogène.

#### d) Composition d'un système :

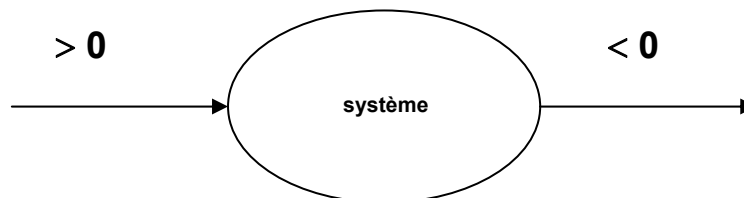
Décrite par :

- $n_i$  : nombre de moles (mol)
- $x_i = n_i / \sum n_i$  fraction molaire
- $C_i = n_i / V$  concentration molaire
- $w_i = m_i / \sum m_i$  fraction massique

Rq: cas des gaz : pression partielle  $P_i = n_i RT / V$  ;  $P_i = x_i P$  ;  $\sum P_i = P$  si mélange idéal de gaz.

### 3) Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

- Différents types de transferts
  - **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail mécanique noté **W** ou de travail électrique noté **W'**. Q, W et W' s'expriment en joule (J).
  - **transfert de matière**.
- Convention
  - Les quantités** (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.
  - Les quantités cédées au milieu extérieur** sont comptées **négativement**.



### 4) Différents types de systèmes.

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

- système **fermé** : il n'échange pas de matière avec l'extérieur ; exemple : réacteur clos, montage à reflux.
- système **isolé** : aucun transfert avec l'extérieur ( ni d'énergie, ni de matière) exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement), univers
- système **ouvert** : il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ; exemple : une cellule vivante, ballon de distillation.

| Système | Nature des transferts |         | Exemples                        |
|---------|-----------------------|---------|---------------------------------|
|         | Energie               | Matière |                                 |
| Isolé   | Non                   | Non     | Univers                         |
| Fermé   | Oui                   | Non     | Montage à reflux                |
| Ouvert  | Oui                   | Oui     | Ballon d'un montage à distiller |

### 5) Equilibre d'un système

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps lorsque les actions extérieures ne varient pas et lorsqu'il n'y a aucun transfert (matière énergie) entre le système et le milieu extérieur.

Equilibre thermique (T constante), équilibre mécanique (P constante), équilibre chimique (composition constante), équilibre électrique ( potentiel constant).

Le passage d'un état d'équilibre à un autre est un déplacement d'équilibre.

### 6) Transformation d'un système

- Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état 1 à un état 2. Si transformation à pression constante : isobare ; si transformation à T constante : isotherme, ; si transformation à volume constant : isochore.
- Transformation réversible : transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibre et telle que si elle est réalisée en sens opposée, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct. Ceci est un modèle (n'existe pas réellement) ; c'est le cas limite où la transformation resterait toujours près de l'état d'équilibre soit une transformation infiniment lente.
- Transformation irréversible : transformation non réversible ; toute transformation réelle est irréversible.
- Transformation renversible : état 1 = état 2 Si en faisant varier certaines contraintes, on fait subir à un système une transformation entre un état 1 et un état 2 et si en inversant le sens des variations de ces contraintes, on peut réaliser la transformation inverse. Ex estérification vue en TP Semestre 1

## II - La réaction chimique

### 1. Définition

Il s'agit d'une transformation au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés **réactifs** donnent dans l'état final des **produits**. Des liaisons inter atomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles apparaissent au sein des produits.

Rq : s'il s'agit d'un changement d'état physique, on parle de transformation physique.

### 2. Equation-bilan

Notation générale :  $\sum_i \nu_i A_i$  Avec  $\nu_i > 0$  si produits et  $\nu_i < 0$  si réactifs

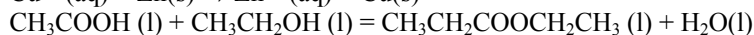
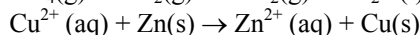
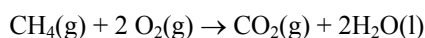
Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques.

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients  $\nu_i$ , on dit que la réaction est dans les proportions stœchiométriques.

Il faut préciser l'état physique des espèces mises en jeu: solide (s), liquide (l), gaz(g), solution aqueuse (aq).

Exemples :



### 3. Avancement d'une réaction

Notation  $\xi$

$$\xi = [n(\text{A}_k) - n_0(\text{A}_k)] / \nu_k = - [n(\text{A}_i) - n_0(\text{A}_i)] / \nu_i$$

$$d\xi = dn_{\text{A}_k} / \nu_k = - dn_{\text{A}_i} / \nu_i$$

$\xi$  s'exprime en mole(s).

$\xi$  dépend de l'écriture de l'équation-bilan.

### 4. Réaction totale ou limitée ; taux d'avancement (rappel du premier semestre)

- Réaction totale :

Quand une réaction est totale : le réactif qui disparaît complètement est appelé **réactif limitant**.

Quand une réaction totale est faite dans les proportions stœchiométriques, tous les réactifs disparaissent à l'issue de la réaction.

- Taux d'avancement :

Il est calculé par rapport au réactif limitant . Par définition, le taux d'avancement noté  $\tau$  est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = 0 \text{ au début de la réaction}$$

$$\tau = 1 \text{ à la fin d'une réaction totale}$$

$$\tau < 1 \text{ à la fin d'une réaction limitée}$$

## III - Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur  $Q$ , de travail mécanique de la pression extérieur  $W$  ou autre  $W'$  (électrique/ exemple).

### 1. La chaleur (énergie thermique)

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

#### a ; Effets physiques de la chaleur

Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.

Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

### b : Expression des quantités de chaleur

- Si modification de température :

Pour une petite transformation  $\delta Q =$  quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement :

$$\delta Q = C dT$$

$dT$  représente l'accroissement de température

$C$  la capacité calorifique en  $J.K^{-1}$ .

$\delta Q$  est appelé chaleur élémentaire (en Joule).

- Si changement de phase :

$$\delta Q = nL$$

$L$  représente la chaleur de changement d'état en  $J.mol^{-1}$  et  $n$  le nombre de moles transformées.

### c : Signe de Q

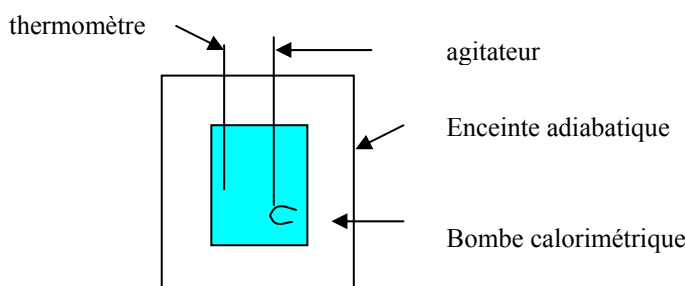
$Q < 0$  le système libère de la chaleur ; la réaction est dite **exothermique** (ex NaOH dans l'eau).

$Q > 0$  le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite **endothermique** (ex :  $KNO_3$  dans l'eau).

$Q = 0$  pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite **athermique** (équilibre d'estérification).

### d : Mesure de quantité de chaleur : la calorimétrie

- Schéma d'un calorimètre



- Recherche de la masse équivalente en eau d'un calorimètre ou de sa capacité calorifique

## 2. Le travail mécanique de la pression extérieure

Les réactions se produisent la plupart du temps à la pression atmosphérique.

Pression atmosphérique (normale) =  $101300 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ .

Très souvent,  $P_{\text{ext}} =$  pression atmosphérique.

### a : Expression du travail reçu par le système

Pour une petite transformation :

$$\delta W = - P_{\text{ext}} dV$$

en Joule si  $P_{\text{ext}}$  en Pa et  $dV$  en  $m^3$ .  $\delta W$  est appelé travail élémentaire.

Il n'y a échange de travail entre le système et le milieu extérieur que si le volume du système varie :  $\Delta V \neq 0$ .

Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz ; il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

### b : Exemples de calculs

Si une transformation se fait à pression extérieure constante, le travail s'exprime par :  $W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$

**Cas général d'une transformation quelconque:**  $W = - \int P.dV$

Le résultat dépend de la variation de la pression.

# Le premier principe de la thermodynamique

## I. Premier principe de la thermodynamique. Energie interne et enthalpie

### 1. Conservation de l'énergie

L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de ses transformations.

$$\Delta E_t = 0$$

### 2. Energie interne

#### a : Définition

L'énergie totale d'un système est :

$$E_t = E_c + E_p + U$$

$E_c$  : énergie cinétique macroscopique

$E_p$  : énergie potentielle associée aux forces extérieures (pesanteur)

$U$  : **énergie interne** liée à la nature propre du système.

Quelle est la nature physique de cette énergie ?

$U$  regroupe deux formes énergétiques trouvant leur origine au sein du système (interne) :

- l'énergie cinétique microscopique (due à l'agitation thermique des particules)
- l'énergie potentielle issue de toutes les forces internes au système : interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

$U$  est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Elle s'exprime en Joule.

Cette énergie n'est pas mesurable ; seule la variation d'énergie interne  $\Delta U$  peut être déterminée.

#### b : Expression de la variation d'énergie interne

$U$  peut varier à la suite d'échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur ou à la suite de processus internes au système.

Soit un système effectuant une transformation entre deux états 1 et 2, sa variation d'énergie interne correspond à :

$$\Delta U = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1$$

(Ou notation différentielle  $dU = \delta W + \delta Q$  pour une transformation infinitésimale)

Rq :  $U$  est appelée fonction ou variable d'état : sa variation est indépendante du chemin suivi pour aller de 1 à 2.

#### c : Conséquences

- Pour un système isolé,  $E_c$  et  $E_p$  sont constantes  $\Delta E_t = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$  l'énergie interne de l'univers se conserve.
- Pour un système adiabatique :  $\Delta U = W$  car  $Q = 0$
- Pour un système qui subit une transformation isochore :  $\Delta U = Q_v$  car  $W = 0$
- Pour un système quelconque, :  $\Delta U = W + Q + W_{él}$

### 3. Enthalpie

L'enthalpie  $H$  d'un système est définie par :  $H = U + PV$

$PV$  terme correspondant à l'énergie d'expansion ou de compression du système.  $H$  toujours supérieur à  $U$ .

$H$  est aussi une fonction d'état. Elle joue un rôle privilégiée dans les transformations isobares (très utiles en chimie).

## III. Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait

### 1. Définition d'un gaz parfait

Gaz constitué de particules de dimension nulle, sans interaction. C'est un état hypothétique = modèle vers lequel tendent les gaz réels aux basses pressions et hautes températures. L'équation d'état  $PV = nRT$  regroupe les trois lois auxquelles obéissent les GP.

- $PV = cste (=nRT)$  loi de compressibilité isotherme à  $T$  et  $n$  fixées (Boyle Mariotte)
- $V/T = cste (= nR/P)$  loi de dilatation isobare à  $P$  et  $n$  fixées (Gay Lussac)
- $V/n = cste (= RT/P)$  Loi d'Avogadro Ampère à  $T$  et  $P$  fixées.

Dans des conditions de  $T$  et  $P$  fixées, le volume molaire d'un GP est indépendant de la nature de ce gaz.

## 2. Propriété

U et H d'un GP ne dépendent que de la température.  $U = U(T)$  et  $H = H(T)$ .

Elles sont indépendantes de P (donc du volume occupé)

Une petite variation de T : dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

à V cst :  $dU = C_v dT$   $C_v$  capacité calorifique à volume constant ( $J.K^{-1}$ )

à P cst :  $dH = C_p dT$   $C_p$  capacité calorifique à pression constante ( $J.K^{-1}$ )

Ces capacités sont des grandeurs extensives.

$$C_p - C_v = nR$$

## IV. Application aux transformations de matière ; chaleur de réaction

Pour un changement d'état physique ou une réaction chimique, on suppose  $T_i = T_f$ . De plus,  $W' = 0$ .

### 1. Transformation isochore (V cste)

à V cst,  $W = 0$  ou  $\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = Q_v$

Lorsqu'un système évolue à V cst, la chaleur reçue (ou échangée par le système avec le milieu extérieur) est égale à sa variation d'énergie interne.

Exemples :

- réactions en phase condensée :  $Fe + S \rightarrow FeS$
- réaction en phase gazeuse :  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$  (même nombre de moles de gaz)

### 2. Transformation isobare (P cste)

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \text{ or } \Delta P = 0 \text{ car P cste}$$

$$\Delta H = Q + W + P\Delta V = Q - P\Delta V + P\Delta V = Q$$

à P = P<sub>ext</sub> = cste,  $\Delta H = Q_p$  (cas le plus fréquent en chimie)

Lorsqu'un système évolue à P cst, la chaleur reçue (ou échangée par le système avec le milieu extérieur) est égale à sa variation d'enthalpie.

Exemples :  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$   
 $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

### 3. Chaleur de réaction

Dans le cas d'une réaction chimique, à la variation d'énergie interne ou d'enthalpie, correspond une variation de l'état d'avancement de la réaction chimique :  $Q_v$  ou  $Q_p$  respectivement.

Rapporté à une mole d'avancement, on les nomme « chaleur de réaction » à volume constant ou pression constante respectivement.

On note :  $\Delta U = \xi Q_v$  et  $\Delta H = \xi Q_p$

$\Delta U$  et  $\Delta H$  chaleurs de réaction à V cst et P cst respectivement en J

### 4. Relation entre $\Delta U$ et $\Delta H$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta v_{\text{gaz}} RT$$

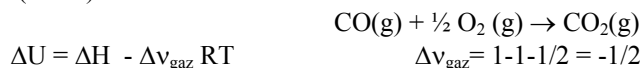
avec  $\Delta v_{\text{gaz}}$  : variation du nombre de moles de gaz

Si  $\Delta v_{\text{gaz}} = 0$  alors  $\Delta H = \Delta U$

Les applications de cette relation sont fréquentes pour les réactions totales et plus particulièrement pour les réactions de combustion.

Exemple : écrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone. Calculer  $\Delta U$ .

Donnée :  $\Delta H(298K) = -565.68 \text{ kJ}$  à 298K



$$\Delta v_{\text{gaz}} = 1 - 1 - 1/2 = -1/2$$

$$\Delta U = -565.68 \cdot 10^3 - (-1/2) \times 8.314 \times 298 = -563.48 \text{ kJ}$$

## V. Aspect expérimental . Calorimétrie.

On réalise la réaction chimique dans un calorimètre adiabatique à pression constante. La réaction met en jeu de la chaleur  $Q_p = \Delta H$  qui chauffe ou refroidit le système de capacité calorifique C.

Condition adiabatique :  $\Delta H + C\Delta T = 0$

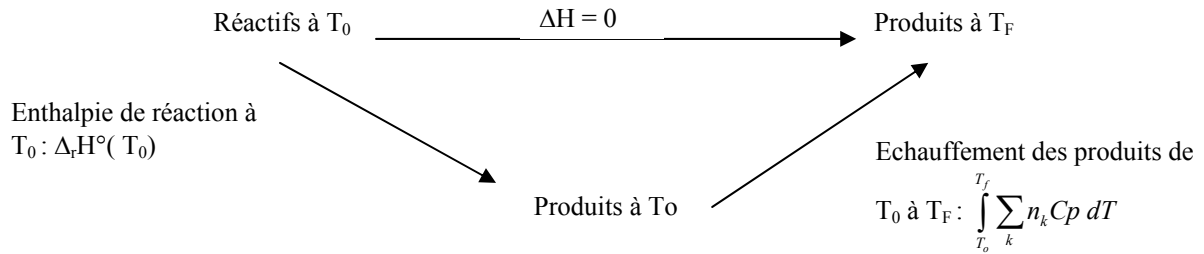
$\Delta T$  représente l'accroissement de température que l'on mesure avec un thermomètre.

C est déterminée par étalonnage (cf TP)

Connaissant C, on calcule  $\Delta H$ .

## VI . Température de flamme et température d'explosion

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température. Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On peut alors définir deux températures particulières : la température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante et la température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant. Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :



T<sub>f</sub> est donnée par la relation :

$$\Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_f} \sum_k n_k C_{p,i} dT = 0$$

Pour une température d'explosion, on raisonne de la même façon mais avec la variation d'énergie interne et les capacités calorifiques à volume constant.

# Grandeurs molaires, état standard et grandeurs de réactions

## I. Grandeurs molaires

### 1. Définition

La grandeur molaire  $X_m$  relative à une grandeur extensive est le quotient de cette grandeur par la quantité de matière  $n$ .

$$X_m = X/n$$

### 2. Exemples usuels

$V_m$  : volume molaire d'un GP

$$V_m = V/n = RT/P \text{ L.mol}^{-1}$$

$M$  : masse molaire

$$M = m/n \text{ g.mol}^{-1}$$

$C_{p,m}$  capacité calorifique molaire à pression constante

$$C_{p,m} = C_p \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Remarque : la concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition.

### 3. Propriété

Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.

## II. Etat standard

L'état standard est un état de référence conventionnel (presque toujours hypothétique).

### 1. Pression de référence ou pression standard

On fait jouer un rôle privilégié à une pression de référence particulière appelée pression standard  $P^0$  dont la valeur vaut  $P^0 = 1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$  (exactement).

Remarque : les réactions chimiques ont presque toujours lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de  $P^0$ .

### 2. Etat standard d'un constituant

Les états standard d'un constituant sont des états particuliers choisis conventionnellement. Quelque soit l'état physique d'un constituant, l'état standard se rapporte à  $P^0$  et à une température qu'il faut préciser.

a) Constituant gazeux (pur ou dans un mélange)

= GP à même température sous  $P^0$

b) Constituant liquide ou solide (pur ou dans un mélange)

= constituant pur dans même état physique à même température sous  $P^0$

Rq : la notion d'ES d'un constituant à  $T$  n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable à cette  $T$ .

### 3. Etat standard de référence

Les éléments sont des constituants à partir desquels tous les édifices chimiques peuvent être formés. A un élément peut correspondre plusieurs corps simples (corps pur constitué d'un seul élément chimique) ex O :  $O_2$ ,  $O_3$ . Il est donc nécessaire de préciser la notion d'ES et on introduit la notion d'ES de référence d'un élément.

Cas général : L'ES de référence d'un élément à  $T$  est l'ES du corps simple dans l'état physique le plus stable à cette  $T$ .

**Cas particuliers :**

|                          |       |        |        |       |       |       |       |                       |     |       |       |
|--------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-----|-------|-------|
| Elément                  | F     | Cl     | Br     | I     | H     | S     | P     | C                     | Na  | N     | O     |
| Corps pur simple         | $F_2$ | $Cl_2$ | $Br_2$ | $I_2$ | $H_2$ | $S_8$ | $P_4$ | $C_{\text{graphite}}$ | Na  | $N_2$ | $O_2$ |
| Etat physique sous $p^0$ | (g)   | (g)    | (l)    | (s)   | (g)   | (s)   | (s)   | (s)                   | (s) | (g)   | (g)   |



Rq :

- A toute T, Carbone : C solide sous forme graphite
- Pour Na pour  $T > T_{eb}$  : GP Na(g)
- Pour S pour  $T > T_{eb}$  : GP S<sub>2</sub>(g)
- Pour P pour  $T > T_{eb}$  : GP P<sub>2</sub>(g)

### III. Grandeurs molaires standard

#### 1. Définition

On appelle grandeur molaire standard d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard c'est-à-dire sous P°. Notation X(m)<sup>0</sup>

#### 2. Exemples

a) Capacité calorifique molaire standard

$$C_p^0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad C_v^0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Caractéristique de la nature du corps

Quelques dizaines de J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Cas des GP :  $C_p^0 - C_v^0 = R$

Cas des corps condensés (liquide, solide)  $C_p^0 = C_v^0$  (car peu ou pas d'influence du volume)

Les tables donnent les valeurs de  $C_p^0$  à 298K pour les corps purs et les ions.

Convention :  $C_p^0(\text{H}^+_{\text{aq}}) = 0$  (toutes les caractéristiques standard de  $\text{H}^+_{\text{aq}}$  sont nulles).

Approximation :  $C_p^0(298\text{K}) \approx C_p^*(298\text{K}) \approx C_p^*(T) \approx C_p$  (\* pression autre que P°)

b) Enthalpie molaire standard

$$H^0 \text{ J.mol}^{-1}$$

Caractéristique d'un corps

De l'ordre des kJ/mol

H varie avec T (peu) : loi de Kirchhoff :  $dH/dT = C_p$

Ne varie pas avec P

Convention :  $H^0(298\text{K}) = 0$  pour tous les corps purs simples de même pour  $\text{H}^+$ .

Pour trouver  $H^0(T)$  on utilise la relation de Kirchhoff qu'on intègre :

$$dH = C_p dT$$

$$H^0(T) - H^0(298) = C_p^0 (T - 298)$$

### IV. Grandeurs de réaction

#### 1. Définition

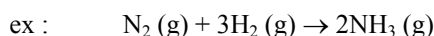
notée  $\Delta_r X \text{ J.mol}^{-1}$  
$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

#### 2. Energie interne de réaction et enthalpie de réaction

Par analogie :  $\Delta_r U = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  et de même :  $\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  en J.mol<sup>-1</sup>

#### 3. Relation entre grandeur molaire et grandeur de réaction

$$\Delta_r X = \sum \nu_k X_k - \sum \nu_i X_i \quad \text{ou} \quad \Delta_r X = \sum \nu_i X_i \quad \text{avec } \nu_i > 0 \text{ si produit et } < 0 \text{ si réactif}$$



$$\Delta_r H = 2H_{\text{NH}_3} - H_{\text{N}_2} - 3H_{\text{H}_2}$$

L'enthalpie de réaction est la différence entre les enthalpies molaires des produits et de celles des réactifs, affectés des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan .

#### 4. Grandeur standard de réaction

Lorsque toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont dans leur état standard, on peut définir une énergie interne standard de réaction  $\Delta_r U^0$  et une grandeur standard de réaction  $\Delta_r X^0$  :

$$\Delta_r X^0 = \sum \nu_k X_k^0 - \sum \nu_i X_i^0$$

$X_i^0$  grandeur standard de réaction du constituant

Ex :  $\Delta_r H^0 = 2H_{NH_3(g)}^0 - H_{N_2(g)}^0 - 3H_{H_2(g)}^0 = 2 \times -46,19 = -92,38 \text{ kJ/mol}$   
 Les  $H^0$  sont pris dans les tables.

#### 5. Influence de la température sur les grandeurs de réactions

$$\begin{aligned} \text{Vu} \quad C_p &= dH/dT \\ C_p^0 &= dH^0/dT \\ d\Delta_r H^0 / dT &= d(\sum \nu_i H_i^0) / dT = \sum \nu_i C_{p_i}^0 = d\Delta_r C_p^0 \end{aligned}$$

Par intégration entre  $T_0$  et  $T$ , on obtient la relation de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(T_0) = \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

Si  $\Delta_r C_p^0$  indépendant de  $T$  alors :

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(T_0) = \Delta_r C_p^0 (T - T_0)$$

Rq : attention si changement d'état d'un des constituants à  $T$ , à cette relation s'ajoutent des termes.

De même  $\Delta_r U^0(T) - \Delta_r U^0(T_0) = \int_{T_0}^T \Delta_r C_v^0 dT$

#### 6) Application au calcul des quantités de chaleur

Calcul de  $Q_p$ :  $Q_p = \Delta H = \int \Delta_r H \cdot d\xi$

Or  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$  indépendant de  $\xi$  (éventuellement corrigée selon  $T$ ) :

$$Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^0 \cdot \xi_r$$

On écrit l'équation bilan. On calcule  $\Delta_r H^0$  à partir des tables ; éventuellement, on fait une correction de température. Compte-tenu des quantités de réactifs et éventuellement du taux de conversion, on calcule  $\xi_r$ . On en déduit  $Q_p$ .

Exemple :  $NH_4Cl(s) = NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$  (vu en TP).

$$\Delta_d H^0(298K) = \Delta_f H^0(NH_4^+aq) + \Delta_f H^0(Cl^-aq) - \Delta_f H^0(NH_4Cl s)$$

$\Delta_f H^0$  définie dans prochain cours, s'identifie à  $H^0$

$$\Delta_d H^0(298K) = -132.5 - 167.2 + 315.4 = 15.7 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{endothermique}$$

$$\Delta_d H^0(T \text{ labo}) = \Delta_d H^0(298K) + \int_{298}^{T_{labo}} \Delta_r C_p^0 dT$$

Calorimétrie: condition adiabatique

$$\xi \Delta_d H^0(298K) + C\Delta T = 0$$

Calcul de  $Q_v$ :

Accès à  $\Delta_r H^0$  et application de  $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + \Delta \nu_{gaz} RT$

$$Q_v = \Delta_r U \approx \xi \Delta_r U^0$$

# Exemples d'enthalpies standard

Un certain nombre de grandeurs sont caractéristiques d'un composé et il faut connaître les réactions qui les définissent.

## I. Enthalpie standard de formation

Notée  $\Delta_f H^\circ$  ; elle correspond à l'enthalpie standard de formation d'un corps composé par la réaction de formation de ce corps à partir des éléments pris dans leur état standard.

**Par convention,  $\Delta_f H^\circ$  corps pur simple dans l'état standard = 0 J.mol<sup>-1</sup> quelque soit T.**

### 1. Choix du corps pur simple

En général, état d'agrégation thermodynamiquement le plus stable à T considérée sous P°

Ex :  $T < 910^\circ\text{C}$  Fe  $\alpha$  Cc  
 $910 < T < 1390^\circ\text{C}$  Fe  $\gamma$  cubique F  
 cf tableau chapitre précédent

### 2. Exemples d'équations bilans et d'enthalpies de formation

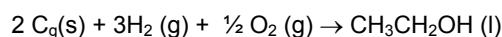
- O<sub>2</sub> pour toute température, O<sub>2</sub> gaz = référence cependant si on veut calculer  $\Delta_f H^\circ$  (O<sub>2</sub> liquide)

$$\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{liq}) \quad \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2\text{liq}}) = H^\circ(\text{O}_{2\text{l}}) - H^\circ(\text{O}_{2\text{g}})$$

$$\text{or } H^\circ(\text{O}_{2\text{g}}) = 0 \text{ donc } \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2\text{liq}}) \neq 0$$

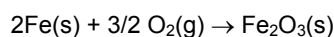
Il faut donc faire attention à l'état physique !!!

- Formation de l'éthanol :



$$\Delta_f H^\circ = -277 \text{ kJ/mol}$$

- Formation de l'oxyde de fer III :



$$\Delta_f H^\circ = -823.5 \text{ kJ/mol}$$

## II. Enthalpie standard de réaction - Loi de Hess

### 1. Enthalpie standard de réaction

Notée  $\Delta_r H^\circ$ .

Pour une réaction quelconque symbolisée par  $\sum v_i \text{A}_i$  :

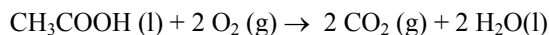
$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ_i T \quad v_i > 0 \text{ produits } v_i < 0 \text{ réactifs}$$

Cette relation est vraie quelque soit T.

On peut calculer une grandeur de réaction en connaissant les grandeurs standard de formation des produits et des réactifs.

Exemple :

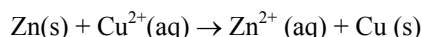
- combustion de l'acide éthanoïque ; calcul de la variation d'enthalpie de la réaction :



$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ_{(\text{CO}_2(\text{g}))} + 2 \Delta_f H^\circ_{(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} - \Delta_f H^\circ_{(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}))} - 2 \Delta_f H^\circ_{(\text{O}_2(\text{g}))}$$

$$\Delta_r H^\circ_{(298\text{K})} = -871.6 \text{ kJ/mol.}$$

- Réaction d'oxydo-réduction et calcul de l'enthalpie de formation de Cu<sup>2+</sup> connaissant l'enthalpie de la réaction  $\Delta_r H^\circ_{(298\text{K})} = -217 \text{ kJ/mol.}$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}(\text{s}))} + \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))} - \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}(\text{s}))} - \Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))} \quad \Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}(\text{s}))} = \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}(\text{s}))} = 0 \text{ car corps purs de référence}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))} = \Delta_f H^\circ_{(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}))} - \Delta_r H^\circ = -152 + 217 = +65 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

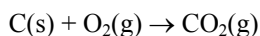
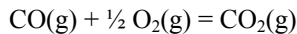
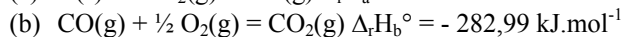
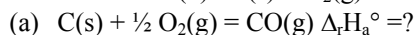
## 2. Généralisation : loi de Hess

Si une réaction peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations-bilans de réactions, l'enthalpie standard de cette réaction à une température T s'obtient à partir des enthalpies standard des différentes réactions à la même température par une combinaison linéaire faisant intervenir les mêmes coefficients.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum \alpha_i \Delta_r H^\circ(T)$$

Exemple :

Soit la réaction (1) :  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$   $\Delta_r H_1^\circ = -393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et les équations-bilans suivantes :



Donc  $\Delta_r H_a^\circ + \Delta_r H_b^\circ = \Delta_r H_1^\circ$  d'après la loi de Hess

$$\Delta_r H_a^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_b^\circ = 110,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ce qu'on peut vérifier avec les tables de données thermodynamiques en faisant :

$$\Delta_r H_a^\circ = \Delta_f H^\circ(CO(g)) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(O_2(g)) - \Delta_f H^\circ(C(s)) = 110,53 \text{ kJ/mol}$$

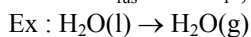
## III. Enthalpie standard de changement d'état

### 1. Changement d'état

- Transformation physique :
  - Fusion/ solidification
  - Vaporisation/ solidification
  - Sublimation / condensation
- Changement de structure cristalline : ce sont des variétés allotropiques ex  $C(s)$  graphite  $\rightarrow C(s)$  diamant

### 2. Notation de enthalpies de changement d'état

Elles sont notées  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  ou  $L_f^\circ$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  ou  $L_{\text{vap}}^\circ$  ... encore appelées **chaleurs latentes de changement d'état**.



$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = \Delta_f H^\circ_{(H_2O(g))} - \Delta_f H^\circ_{(H_2O(l))} = -241,83 + 285,84 = 44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Si la  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  ou  $L_{\text{vap}}^\circ$  vaut 44 kJ/mol, l'enthalpie de la transformation inverse c'est-à-dire la liquéfaction vaut -44 kJ/mol.

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = -\Delta_{\text{liq}}H^\circ$$

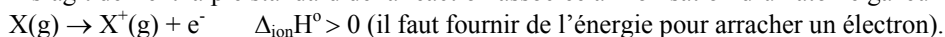
$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ = -\Delta_{\text{sol}}H^\circ$$

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = -\Delta_{\text{cond}}H^\circ$$

## IV. Enthalpie standard d'ionisation

Rappel du S1

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux en ion positif (gazeux) :



Il s'agit en toute rigueur de l'énergie interne à 0K de cette réaction. Notation  $E_i$  souvent exprimée en eV (savoir convertir)

## V. Enthalpie standard d'attachement électronique ( $E_{\text{att}}$ )

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'addition d'un électron à l'atome gazeux pour former un ion négatif gazeux :  $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$  C'est en fait l'opposé de l'énergie interne à 0K.

$E_{\text{att}} = E_{X^-} - E_X$  si  $E_{\text{att}} > 0$   $E_{X^-} > E_X$  donc  $X^-$  est moins stable que  $X$  et inversement si  $E_{\text{att}} < 0$   $E_{X^-} < E_X$  donc  $X^-$  est plus stable que  $X$ . On définit l'affinité électronique  $A_e$  comme l'opposé de l'enthalpie d'attachement électronique.

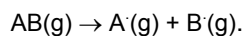
$A_e$  est d'autant plus grande que l'anion  $X^-$  est stable. Valeur élevée pour les halogènes (ion halogénure  $X^-(g)$  ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup> [Gaz rare]).

## VI. Energie de liaison

Encore appelée enthalpie de dissociation de liaison

### 1. Définition

L'énergie de liaison de la liaison A-B est l'énergie interne à 0K de la réaction :

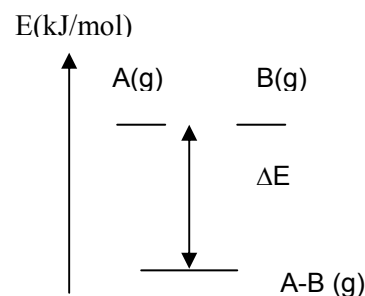


On l'assimile à l'enthalpie de réaction. Elle est caractéristique d'une liaison chimique. Elle est positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison. On la note  $E_l$  ou  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ . En pratique, il n'est pas possible d'isoler les atomes et une telle réaction est purement hypothétique.

### 2. Distinction liaison faible/liaison forte

Suivant la valeur de  $\Delta E = E_{\text{liaison}}$ , on distingue les liaisons fortes des liaisons faibles.

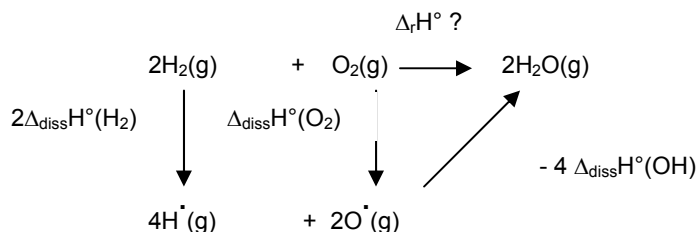
- Liaison forte : plusieurs centaines de kJ/mol (exemple : la liaison covalente, ionique)
- Liaison faible : quelques dizaines de kJ/mol (exemple: liaison hydrogène, de Van Der Waals).



### 3. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison

Exemple :  $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$

Il y a rupture de deux liaisons H-H et O=O pour donner des atomes isolés 4H et 2O puis formation de 4 nouvelles liaisons H-O (2  $H_2O$ ). Données :  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) = 428$  kJ/mol ;  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) = 436$  kJ/mol ;  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = 495$  kJ/mol



$$\Delta_r H^\circ = - 4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) + 2\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) + \Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = - 345 \text{ kJ/mol}$$

Autre façon de calculer en passant par les enthalpies de formation et en appliquant la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (H_2O \text{ g}) - 2 \Delta_f H^\circ (H_2 \text{ g}) - \Delta_f H^\circ (O_2 \text{ g}) = 2 \times -241.83 = -483.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

valeur plus proche de la réalité ; écart dû au fait que la dissociation d'une première liaison ne demande pas la même énergie que la dissociation des suivantes dans une structure polyatomique.

## VII. Energie réticulaire: cas des composés ioniques

### 1. Définition

L'énergie réticulaire est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.

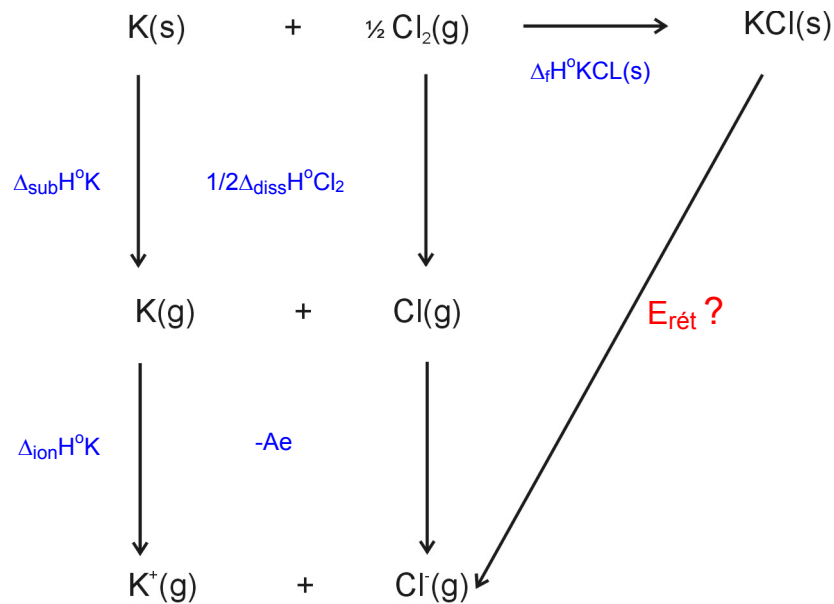


Exemple :  $NaCl(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$

## 2. Détermination expérimentale: cycle de Born Haber

Sur l'exemple de KCl :

On construit deux chemins différents menant du même état initial  $K(s) + 1/2Cl_2(g)$  au même état final  $KCl(s)$ . Le premier direct correspond à l'enthalpie de formation ; le deuxième indirect correspond à différentes enthalpies mesurables.



Données :

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ_{KCl(s)} &= -453 \text{ kJ/mol} ; & \Delta_{sub} H^\circ_K &= 89 \text{ kJ/mol} ; & \Delta_{ion} H^\circ_K &= 418 \text{ kJ/mol} ; \\
 \Delta_{diss} H^\circ_{Cl_2} &= 244 \text{ kJ/mol} ; & Ae &= 349 \text{ kJ/mol} = -E_{att}.
 \end{aligned}$$

$$E_{rét} = \Delta_f H^\circ_{KCl(s)} + \Delta_{sub} H^\circ_K + \Delta_{ion} H^\circ_K + \frac{1}{2} \Delta_{diss} H^\circ_{Cl_2} - Ae = 715 \text{ kJ/mol}$$

# Deuxième et troisième principes de la thermodynamique

Le premier principe traduit le très général principe de conservation de l'énergie dans un système mais l'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le premier principe ne se produisent pas en réalité.

**Exemple :** l'énergie thermique n'est pas transférée d'un corps froid à un corps chaud ; le transfert se fait toujours spontanément du chaud vers le froid.

Le premier principe est donc insuffisant pour rendre compte de tous les phénomènes thermodynamiques. Il ne prévoit pas le sens d'évolution.

## I. Le deuxième principe de la thermodynamique

### 1. Enoncé

- **Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S appelée entropie.**

L'unité de l'entropie est le  $J.K^{-1}$ .

La variation de l'entropie lors d'une transformation d'un état 1 vers un état 2 se décompose en deux termes :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S$$

$\Delta_e S$  : entropie de transfert résultant des transferts de chaleur entre le système et le milieu extérieur encore appelé entropie d'échange.

$\Delta_i S$  : entropie créée au sein du système à la suite de phénomènes irréversibles internes.

$\Delta_e S$  et  $\Delta_i S$  dépendent de la transformation.

- **Pour une transformation élémentaire :  $dS = \delta_e S + \delta_i S$**   
avec l'entropie de transfert  $\delta_e S = \delta Q/T$  lors d'une transformation à température constante  $\delta Q$  représentant la quantité de chaleur transférée avec le milieu extérieur.
- **L'entropie créée au sein d'un système est toujours positive ou nulle.**

Pour une transformation élémentaire,  $\delta_i S \geq 0$  et pour une transformation finie  $\Delta_i S \geq 0$ .

Pour une transformation réversible (donc fictive) , le système reste en équilibre ; l'entropie créée est donc nulle ( $\delta_i S = 0$ ).  $dS = \delta_e S = \delta Q/T$

Pour une transformation réelle (donc irréversible), l'entropie créée est positive strictement ( $\delta_i S > 0$ ).

### 2. Calculs de variation d'entropie.

- a) Transfert thermique entre deux corps

Soit un système constitué de deux corps  $C_1$  et  $C_2$  respectivement à  $T_1$  et  $T_2$ .

Les seuls transferts observés lors du contact entre ces deux corps sont des transferts thermiques supposés réversibles.

Le corps  $C_1$  reçoit :  $\delta Q_1 = (\delta Q_1)_e + (\delta Q_1)_2$  avec  $(\delta Q_1)_e$  transfert thermique avec le milieu extérieur et  $(\delta Q_1)_2$  transfert thermique avec le corps 2.

De même, le corps  $C_2$  reçoit :  $\delta Q_2 = (\delta Q_2)_e + (\delta Q_2)_1$  avec  $(\delta Q_2)_e$  transfert thermique avec le milieu extérieur et  $(\delta Q_2)_1$  transfert thermique avec le corps 1.

$$(\delta Q_1)_2 = -(\delta Q_2)_1$$

Pour le corps 1 la variation d'entropie est :  $dS_1 = \delta_e S_1 = \delta Q_1/T_1$  (transformation réversible)

Pour le corps 2 la variation d'entropie est :  $dS_2 = \delta_e S_2 = \delta Q_2/T_2$  (transformation réversible)

Pour le système constitué des deux corps, la transformation est irréversible car la température n'est pas uniforme ; la variation d'entropie est donc :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2$$

$$dS = (\delta Q_1)_e/T_1 + (\delta Q_2)_e/T_2 + (\delta Q_1)_2 (1/T_1 - 1/T_2)$$

par identification avec la relation  $dS = \delta_e S + \delta_i S$ , on a  $\delta_e S = (\delta Q_1)_e/T_1 + (\delta Q_2)_e/T_2$  et  $\delta_i S = (\delta Q_1)_2 (1/T_1 - 1/T_2)$

Rq :  $\delta_i S > 0$  donc si  $T_1 > T_2$ ,  $1/T_1 - 1/T_2 < 0$  sens de transfert : corps chaud vers corps froid :  $(\delta Q_1)_2 < 0$ .

#### b) Système isolé

Un système isolé ne transfère ni travail, ni chaleur avec le milieu extérieur

$$\delta Q = 0 \text{ donc } \delta_e S = 0$$

$$dS = \delta_i S \geq 0$$

**Dans une transformation réelle, l'entropie d'un système isolé ne peut que croître.**

#### c) Interprétation statistique de l'entropie

L'entropie caractérise l'état de désordre du système. (notion statistique introduite dans le cours de physique :  $S = k \ln \Omega$  ; k constante de Boltzmann  $\Omega$  micro-états du système)

Une augmentation d'entropie s'interprète donc par une augmentation du désordre.

#### d) Influence de la température sur l'entropie

Une augmentation de température favorise le désordre donc S augmente avec la température.

$$dS = C_p dT/T$$

Par intégration :  $S(T_1) - S(T_2) = C_p \ln T_2/T_1$  si  $C_p$  indépendant de T.

## II. Le troisième principe de la thermodynamique ; entropie molaire standard d'une substance

### 1. Enoncé du 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

L'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle à la température absolue nulle soit :

$$S(\text{corps pur cristallisé}, 0\text{K}) = 0.$$

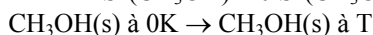
Ce troisième principe permet de connaître les entropies de façon absolue.

### 2. Entropie molaire standard

L'entropie molaire standard est l'entropie molaire de la substance dans son état standard notée  $S^\circ$  ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

Le 3<sup>ème</sup> principe implique qu'on puisse déterminer de façon absolue l'entropie molaire d'une substance à toute température. Le calcul prend en compte la variation de l'entropie avec T et les variations d'entropie dues aux changements d'état de la substance.

Ex : à 0K  $S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = 0$   $S^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$  à  $T < T$  fusion ?



La transformation a lieu à P cste; le méthanol est considéré dans son état standard donc :

$$S^\circ(T) - S^\circ(0\text{K}) = \int_0^T (C_p^\circ(\text{CH}_3\text{OH},s)/T) dT$$

Dans les tables de données thermodynamiques,  $S^\circ$  entropie molaire  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à  $T = 298\text{K}$

On peut remarquer que l'entropie d'un gaz est beaucoup plus grande que celle d'un liquide qui elle-même est plus grande que celle d'un solide. L'état solide est l'état le plus ordonné.



### III. Entropie d'un gaz parfait

Vu que  $dU = nC_v dT$  et  $dH = nC_p dT$  avec  $dS = \delta Q/T = (dU - \delta W)/T = (nC_v dT + P dV)/T$

Mais  $PV = nRT \Rightarrow P/T = nR/V$  d'où  $dS = nC_v dT/T + nR dV/V$

Ou  $dS = \delta Q/T = (dH + V dP)/T = nC_p dT/T - nR dP/P$

### IV. Variation d'entropie dans une transformation de matière

#### 1. Entropie de réaction

$$\Delta_r S = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} \text{ en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ grandeur intensive}$$

#### 2. Entropie standard de réaction

$\Delta_r S^\circ$  correspond à tous les corps, réactifs et produits purs et seuls dans leur phase sous la pression de référence  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

Pour une réaction chimique d'équation-bilan  $\sum \nu_i A_i$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = \sum \nu_i S^\circ(298\text{K})(A_i) \text{ avec } \nu_i > 0 \text{ produits et } \nu_i < 0 \text{ réactifs.}$$

Pour la calculer à une température différente:  $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298\text{K}) + \Delta_r C_p^\circ \ln T/298$

#### 3. Signe d'une entropie standard de réaction

On peut évaluer de façon qualitative le signe d'une entropie standard de réaction sachant que le désordre augmente lors du passage d'un solide à un liquide puis à un gaz.

Exemple :  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  4 moles de gaz  $\rightarrow$  2 moles de gaz, le désordre diminue  $\Delta S^0 > 0$

#### 4. Variation d'entropie lors d'un changement d'état

A  $T_e$ , le changement d'état est réversible  $\Delta_r S = \Delta_r H/T_e$ .

Une transformation où la variation d'entropie est positive traduit un passage d'un état ordonné vers un état moins ordonné : cas de la fusion, la vaporisation et de la sublimation.

# Enthalpie libre ; évolution et équilibre

## I. Enthalpie libre

### 1. Définition

$$\mathbf{G = H - TS}$$

**G** fonction d'état extensive s'exprime en joule.

Rq. : elle se calcule à l'aide des potentiels chimiques  $\mu$  (sera vu en 3<sup>ème</sup> année).

### 2. Variation élémentaire d'enthalpie libre

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS + SdT$$

$$dG = \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS + SdT$$

$$\text{or } \delta Q = TdS$$

$$dG = VdP - SdT$$

### 3. Influence de la température

Toutes autres variables étant maintenues constantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right) = -\frac{H}{T^2}$$

relation de Gibbs-Helmholtz

### 4. Enthalpie libre et réaction chimique

#### Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_P \quad \text{en J.mol}^{-1} \text{ grandeur intensive.}$$

#### Relation entre $\Delta_r G$ , $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$ :

En dérivant l'expression  $G = H - TS$  par rapport à  $\xi$  à T et P constant ,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{TP} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{TP} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{TP}$$

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

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T}\right)_{P\xi} = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{P\xi} = \Delta_r S$$

#### Enthalpie libre standard de réaction :

Notée  $\Delta_r G^0$  ; elle peut être calculée de plusieurs façons :

- soit à partir des  $\Delta_f G^0$  enthalpie libre de formation données dans les tables thermodynamiques (remarque : même convention que pour  $\Delta_f H^0$  c'est-à-dire  $\Delta_f G^0 = 0$  pour les corps purs simples)
- soit à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - T\Delta_r S^0(298)$$

Pour une température différente de 298K, on calcule

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 / T \cdot dT$$

On en déduit  $\Delta_r G^0(T)$ .

- Si  $\Delta_r H^0(T)$  connue, on applique Gibbs-Helmoltz  $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$  puis on intègre pour accéder à la variation d'enthalpie libre standard.
- Si  $\Delta_r S^0(T)$  connue, on applique  $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\Delta_r S^0$  et on intègre cette relation .

### Aspect expérimental

Accès à l'enthalpie libre de réaction par construction d'une pile fonctionnant réversiblement et par mesure de la fem  $\Delta E$ .

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad \text{avec } F \text{ Faraday} = N_a e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}, n \text{ nombre de moles d'électrons échangées}$$

Etude de  $\Delta E$  en fonction de T d'où accès à  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$ .

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -n F \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{\Delta_r H}{-nF} + \frac{T \Delta_r S}{nF}$$

En traçant,  $\Delta E = f(T)$ , l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à  $\Delta_r H$  et la pente à  $\Delta_r S$ .

Exemple : pile Daniell  $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ V}$

Pôle + :  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$  réduction (cathode)  $\Delta_r G^\circ_1 = -2 F E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}$

Pôle - :  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$  oxydation (anode)  $\Delta_r G^\circ_2 = 2 F E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad \Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_2 = 2F(E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} - E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}) = -212,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Valeur comparable à  $\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_{\text{Zn}^{2+}} + \Delta_r G^\circ_{\text{Cu}} - \Delta_r G^\circ_{\text{Cu}^{2+}} - \Delta_r G^\circ_{\text{Zn}} = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (pris dans les tables de données thermodynamiques)

## II. Définition de l'affinité chimique d'une réaction

L'affinité chimique est par définition  $\bar{A} = -\Delta_r G$ .

L'affinité chimique standard est la valeur de l'affinité lorsque les constituants sont dans leur état standard :

$$\bar{A}^\circ = -\Delta_r G^\circ$$

## III. Evolution ; équilibre ; Condition d'évolution et condition d'équilibre.

### 1. Evolution et équilibre

Soit un système chimique fermé dont la composition varie en raison de l'existence de la réaction chimique .

Lors d'une réaction spontanée, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) avec création d'entropie donc de façon à diminuer son enthalpie libre.

Lorsque l'état final est atteint, l'équilibre thermique et mécanique est réalisé (T et P sont les mêmes en tout point du système) et la composition ne varie plus : **état d'équilibre chimique du système.**

L'équilibre atteint, toute modification d'un facteur de l'équilibre (pression, température...) entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre.

## 2. Condition d'évolution et d'équilibre

Toute évolution spontanée se fait avec création d'entropie donc diminution d'enthalpie libre  $\Delta G \leq 0$ .

$$\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0 \quad \text{ou} \quad \bar{A} d\xi \geq 0$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer, il est à l'**équilibre**  $\Delta_r G \cdot d\xi = 0$  soit  $\Delta_r G = 0$  ou  $\bar{A} d\xi = 0$  soit  $\bar{A} = 0$

Le sens d'évolution est déterminée par le signe de  $d\xi$ .

Condition d'évolution :  $A \xrightleftharpoons[2]{1} B$

| $\Delta_r G$ | $d\xi$ | $\Delta_r G \cdot d\xi$ | Sens d'évolution |
|--------------|--------|-------------------------|------------------|
| < 0          | > 0    | < 0                     | 1                |
| > 0          | < 0    | < 0                     | 2                |
| = 0          | = 0    | = 0                     | équilibre        |

Condition d'équilibre :  $\Delta_r G = 0$  ou  $\bar{A} = 0$

## IV. Constante d'équilibre et quotient de réaction

### 1. Définition de la constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre thermodynamique notée  $K^\circ$  est définie par la relation :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln K^0(T) \Rightarrow K^\circ = \exp(-\Delta_r G^0/RT)$$

et

$$K^\circ = \prod_i a_i^{v_i}$$

rappel sur les activités :  $a_{\text{solvant}} = 1$  ;  $a_{\text{solide}} = 1$  ;  $a_{\text{gaz}} = P_{\text{gaz}}/P^\circ$  ;  $a_{\text{soluté}} = C_{\text{soluté}}/C_0$

$K^\circ$  est sans dimension et ne dépend que de la température.

#### Exemples d'application:

- Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre suivant:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{graphite}) = 2\text{CO}(\text{g})$

Données :

| Espèces                    | CO(g)  | CO <sub>2</sub> (g) |
|----------------------------|--------|---------------------|
| $\Delta_f G^0(298)$ kJ/mol | -137,1 | -393,5              |

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{C}, \text{graphite}) = 119,3 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = a_{\text{CO}}^2 / (a_{\text{CO}_2} \times a_{\text{C}}) = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \times P^\circ$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = \exp(-119,3 \cdot 10^3 / 8,314 \times 298) = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

valeur très faible qui indique un équilibre très peu favorable à la formation de CO.

- Exemple de la pile Daniell

$$K^\circ = a_{\text{Zn}^{2+}} \times a_{\text{Cu}} / a_{\text{Cu}^{2+}} \times a_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\Delta_r G^\circ = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 1,4 \cdot 10^{37}$$

Valeur très grande qui indique un équilibre très favorable à la formation de Cu et  $\text{Zn}^{2+}$ .

## 2. Définition du quotient de réaction

$$Q_r = \prod_i a_i^{v_i} \quad \text{hors équilibre}$$

$$Q_r = K^\circ \text{ à l'équilibre}$$

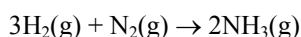
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q_r = RT \cdot \ln (Q_r / K^\circ) \quad \text{ou} \quad \Delta_r A = RT \ln K^\circ / Q_r$$

La comparaison de  $Q_r$  et  $K^\circ$  permet de trouver le signe de la variation d'enthalpie libre de la réaction et de connaître l'évolution.

**Exemple d'application** : Soit un système à 298K contenant du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac avec les pressions partielles respectives : 2 bar, 1 bar et 3 bar. Ce système est-il en équilibre ? Sinon comment doit-il évoluer ?

Donnée :  $\Delta_r G^\circ (\text{NH}_3\text{g}) = -16,6 \text{ kJ/mol}$

Calcul de  $K^\circ$  :



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) - 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2) = -33,2 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 6,6 \cdot 10^5$$

Calcul de  $Q_r$  :

$$Q_r = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{H}_2)^3 \times a(\text{N}_2)} = \frac{\frac{P(\text{NH}_3)^2}{P^\circ}}{\frac{P(\text{H}_2)^3}{P^\circ} \times \frac{P(\text{N}_2)}{P^\circ}} = \frac{P(\text{NH}_3)^2 P^\circ}{P(\text{H}_2)^3 P(\text{N}_2)} = \frac{3^2 \times 1^2}{1^3 \times 2} = 4,5$$

$Q_r \neq K^\circ$  le système n'est donc pas à l'équilibre. Il doit évoluer tel que  $\Delta_r G < 0$ .

$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} = -29500 \text{ J/mol} < 0$  donc évolution dans le sens de la formation de  $\text{NH}_3$  (de la gauche vers la droite).

## VI. Variation de la constante d'équilibre et évolution de l'équilibre avec la température.

### 1. Relation de Van't Hoff

Compte-tenu de la relation  $\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$  et de la définition de la constante d'équilibre, il en résulte la relation suivante appelée relation de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

Lorsque T augmente :

- Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  (réaction exothermique),  $d \ln K^\circ(T) < 0$ ,  $K^\circ$  diminue.
- Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  (réaction endothermique),  $d \ln K^\circ(T) > 0$ ,  $K^\circ$  augmente.

Connaissant la constante d'équilibre à une température  $T_1$ , il faut connaître la variation d'enthalpie standard de réaction à une température quelconque pour déterminer la constante d'équilibre à une température  $T_2$ .

### 2. Evolution de l'équilibre avec la température

Une augmentation de température tend à faire évoluer le système réactionnel dans le sens endothermique de la réaction. Ceci découle directement de la relation de Van't Hoff.

Conclusion : effet de la pression, de l'ajout de constituants actifs ou inertes sur un système en équilibre seront vus en 2<sup>ème</sup> année.