

CHAPITRE I : APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE A LA CHIMIE

INTRODUCTION

La thermodynamique a pour but de mettre en évidence des relations qui permettent de calculer les échanges « d'énergie » mis en jeu dans chaque processus qui provoque une modification de la matière. Les échanges « d'énergie » désignent à la fois du travail mécanique, du travail électrique et de la chaleur et une modification de la matière correspond soit à un changement de phase (ex : $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$), soit au produit d'une réaction chimique (ex : combustion de certains produits de distillation du pétrole qui interviennent dans le fonctionnement de nombreux moteurs électriques). La thermodynamique intervient dans de nombreux domaines :

- Calcul du rendement de moteurs thermiques (utilisation d'une réaction chimique pour produire un travail mécanique, pour faire tourner les roues d'automobile ou les hélices d'un avion).
- Dans les réfrigérateurs : en actionnant un moteur électriquement ou avec du gaz, on parvient à refroidir les boissons ou à conserver les aliments.

La thermochimie est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques. On abordera dans ce cours de thermochimie deux points :

- 1) Etude de l'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur (1^{er} principe)
- 2) Prévion des réactions chimiques (2^{eme} principe)

I – LANGAGE DE LA THERMODYNAMIQUE

I- 1. Notion de système

Le système est un objet ou un ensemble d'objets dont on réalise l'étude thermodynamique. Définir scientifiquement un objet revient à distinguer les éléments qui le constituent du reste du monde appelé milieu extérieur.

Le système est caractérisé par une série de grandeurs appelées variables et dont l'ensemble définit son état.

I – 2. La notion de paroi

La limite entre le système et le milieu extérieur est formée de parois. Au cours de l'étude, le système est susceptible d'échanger avec l'extérieur des quantités de chaleur ou de travail ou de matières.

Une paroi adiabatique est imperméable à la chaleur : il n'y aura donc pas d'échange de chaleur entre le système et milieu extérieur.

Un système fermé est contenu dans des parois imperméables à la matière : il n'y aura donc pas d'échange de matière mais l'échange d'énergie sera possible avec l'extérieur.

Un système qui n'est pas **fermé** est dit **ouvert** : il échange à la fois de la matière et de l'énergie.

Un système isolé est contenu dans des parois imperméables à tous les flux : aucun échange n'est donc possible.

Convention de signes :

Tout ce que reçoit le système est compté positivement

Tout ce que fournit le système est compté négativement

I-3. Comment décrire l'état d'un système : variables d'état

Quand le système échange avec le milieu extérieur soit de la matière, soit de l'énergie sous la forme de travail ou de chaleur, on observe les modifications qui se produisent, en mesurant certaines variables qui nous paraissent pertinentes pour caractériser l'état du système. Ces variables sont appelées variables d'état.

On distingue deux types de variables d'état :

- Les variables extensives : elles ont une signification quantitative et elles sont additives. Les plus connues et les plus courantes sont : m, n, v.
- Les variables intensives : elles sont indépendantes de la quantité de matière servant à la définir. On a : T, P, C comme les plus usuelles.

I-4 Fonctions d'état

a) Définition

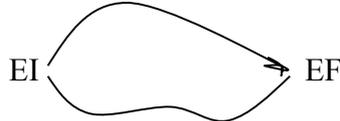
Une fonction d'état est une grandeur dont la valeur dépend de celle de chacune des variables d'état choisies pour décrire le système. Ces fonctions thermodynamiques sont dans la plupart des cas univoques (pour une valeur de la variable correspond une valeur et une seule de la fonction), continues et différentiables.

b) Propriétés

Les différentielles des fonctions d'état sont des différentielles totales et exacts, conséquences :

- Lorsque l'état d'un système est modifié, la variation d'une fonction d'état qui le caractérise dépend uniquement de l'EI et de l'EF de ce système et ne dépend en aucun cas du chemin suivi.
- Toute transformation cyclique s'accompagne d'une variation nulle de la fonction d'état.

Si F fonction d'état alors $\Delta F_1 = F_F - F_1$ et $\Delta F_1 = \Delta F_2 = \Delta F_3$



$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Il existe pour certains systèmes une relation entre les variables d'état : c'est le cas d'un gaz parfait. Le gaz parfait obéit à la relation : $PV = nRT$ (loi des gaz parfaits)

avec P = la pression du gaz (en pascal ou en atm) ; T = la Température (en K) ; V = le volume occupé par le gaz (en m³ ou en L) ; n = le nombre de mole de gaz ; R = constante des gaz parfait = 8.31 J.K⁻¹mol⁻¹ = 2 cal K⁻¹ mol⁻¹)

Pour un mélange de gaz parfait on a $PV = nRT$ (1) et $P_i V = n_i RT$ (2) avec $n = \sum n_i$

$P_i / P = n_i / n = x_i$ d'où $P_i = x_i P$ et $\sum P_i = \sum x_i P = P (\sum x_i) = P$

I-5. Transformation d'un système

- Un système est en équilibre s'il reste identique à lui-même, c'est-à-dire que les variables d'état intensives ont une valeur constante au du temps.

Si T = constante alors on a un équilibre thermique,

Si p = constante on a un équilibre mécanique et

C_i = constante on a un équilibre chimique

- Une transformation est réversible quand elle passe par une succession d'états d'équilibre extrêmement voisins et lorsqu'on inverse le sens de l'évolution, le système repasse par ces mêmes états.

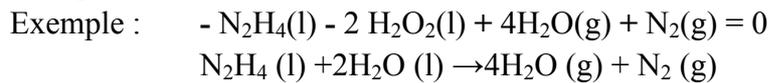
II. REACTION CHIMIQUE

II- 1 Définition

C'est une transformation au cours de laquelle un certain nombre de constituants (réactifs) donnent dans l'état final des produits. On écrit schématiquement : $R \rightarrow P$

L'équation bilan de la réaction s'écrit : $\sum v_i A_i = 0$ ou $(\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightarrow \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 + \dots)$

avec v_i le coefficient stœchiométrique algébrique ($v_i < 0$ si A_i est un réactif et $v_i > 0$ dans le cas d'un produit).



II – 2 Avancement d'une réaction chimique : ξ

Par définition, ξ est fourni par la relation : $n_i(\xi) = n_i(0) + v_i \xi$ qui donne : $\xi = \frac{n_i(\xi) - n_i(0)}{v_i}$

Où $n_i(\xi)$ est la quantité de matière quand l'avancement est ξ et $n_i(0)$ la quantité de matière quand l'avancement est 0

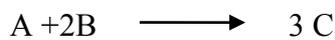
Pour une transformation élémentaire, $dn_i = v_i d\xi$

Remarque : La valeur de ξ dépend de l'écriture de l'équation bilan

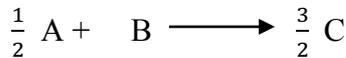
Exemple : Considérons les réactions $A + 2 B \rightarrow 3 C$ (1) et $\frac{1}{2}A + B \rightarrow \frac{3}{2}C$ (2)

Si $n_A(0) = 0.3 \text{ mol}$; $n_B(0) = 0.8 \text{ mol}$ et $n_C(0) = 0 \text{ mol}$, déterminer les quantités de matières finales sachant que la réaction s'accompagne de la disparition de A.

Equation (1)



Equation (2)



Remarque : Quelle que soit l'écriture de l'équation bilan on obtient le même état final.

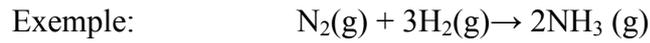
Conclusion : Lorsque dans un système en réaction plusieurs réactions chimiques indépendantes se produisent, elles sont caractérisées chacune par un avancement réactionnel.

II-3. Taux d'avancement -Rendement

a) Taux d'avancement : ζ

Le taux d'avancement ζ est calculé par rapport au réactif limitant et est le rapport de la quantité du réactant limitant ayant réagi à sa quantité initiale.

$$\zeta = \frac{ni(o) - ni(\xi)}{ni(o)}$$



EI: no no 0

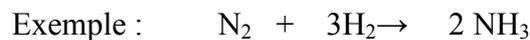
En fonction de ξ :

En fonction de ζ :

b) Rendement r de la réaction

Le rendement s'exprime en général par rapport à un produit :

$$r = \frac{\text{Quantité de produit obtenu à l'équilibre (quand la réaction s'arrête)}}{\text{Quantité de produit théorique obtenue par disparition du réactif limitant}}$$



EI : 100 100 0

EF: 75 25 50

à ξ :

Déterminer ξ_F et r

II. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Rappel : Un principe est un postulat. Il ne se démontre pas. Il se justifie par la logique de ses conséquences.

II- 1 Notion d'énergie interne : U

L'énergie interne d'un système physicochimique s'écrit : $E_T = E_C + E_P + U$

(mvt) (Position) (Interne)

U est l'énergie que possède le système à cause de ses caractéristiques interne (T, m, composition). U est une fonction d'état (on sait mesurer la variation ΔU mais pas U_I ou U_F). En thermochimie, les systèmes étudiés seront immobiles ($\Delta E_C = 0$) et à un même niveau $\Delta E_P = 0$ lors de la transformation. On aura donc en général : $\Delta E_T = \Delta U$

II- 2 Enoncé du premier principe

Soit un système fermé qui subit une transformation le faisant passer d'un EI à un EF. Il échange avec le milieu extérieur de l'énergie calorifique Q et de l'énergie mécanique w (ou autre énergie). Le premier principe appelé aussi principe de la conservation de l'énergie affirme l'indestructibilité de celle-ci

« **L'énergie totale d'un système isolé est constante** ». La variation de l'énergie interne ΔU est tel que : $\Delta U_{I \rightarrow F} = Q_{I \rightarrow F} + W_{I \rightarrow F} = U_F - U_I$

- Si $\Delta U_{I \rightarrow F} = W_{I \rightarrow F}$ alors $Q = 0$ et la transformation est dite adiabatique
- Si $\Delta U_{I \rightarrow F} = Q_{I \rightarrow F}$ alors $W = 0$ et le système est dit mécaniquement isolé
- Si $\Delta U_{I \rightarrow F} = 0$ alors $w + Q = 0$ et système est dit isolé

Remarque : U est une fonction d'état alors que Q et W dépendent de la nature de la transformation (ils ne sont pas des fonctions d'état)

Pour une transformation élémentaire : $du = \delta W + \delta Q$

d : différentielle totale et exacte pour exprimer que U est une fonction d'état

δ : forme différentielle pour exprimer que W et Q indépendamment pris ne sont pas des fonctions d'état.

II- 3 Travail des forces de pression

Pour une transformation élémentaire $\delta w = - P_e dV$ ($F_e =$ force extérieure $= P_e \cdot S$)

Pour une transformation finie de $I \rightarrow F$: $W_{I \rightarrow F} = \int_{V_I}^{V_F} -P_e dV$

Pour une transformation réversibles : $W_{I \rightarrow F} = \int_{V_I}^{V_F} -P dV$ ($p_e = p$, équilibres successifs).

Pour une transformation isochore (volume constant) : $dV = 0$ donc $W = 0$

Pour une transformation isobare (pression constante) : $W = \int_{V_I}^{V_F} P_e \cdot dV = P_e \cdot \Delta V$

Pour un système homogène gazeux (GP) : (Si T et P sont des constantes) alors on a :

$P_e \cdot V = nRT_e$ et $P_e \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT_e$ d'où $W_{I \rightarrow F} = - RT_e \cdot \Delta n_{I \rightarrow F}$ ($\Delta n = n_F - n_I$)

- Si le système est hétérogène, la variation du volume est principalement due aux espèces gazeuses. $W \approx -RT_e \cdot \Delta n_{\text{gaz}}$

II- 4 Expression de la chaleur échangée

II-4-1 Chaleurs et capacités calorifiques spécifique

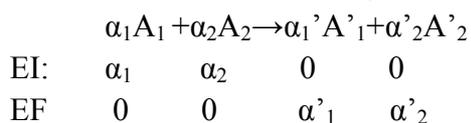
La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état initial EI (P, V, T) à un état final EF ($P+dP, V+dV, T+dT$) au cours d'une transformation élémentaire a pour expression : $\delta Q = C_v dT + l dV = C_p dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$

Les grandeurs l, h, λ, μ sont appelées coefficients calorimétriques. Pour un GP, $h = -V$ et $l = P$

NB : C_m (en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) = c (en $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)

II- 4- 2 Chaleurs de réaction monotherme

Soit la réaction ci – dessous, totale et effectuée dans les proportions stœchiométriques.



Soit Q la chaleur échangée avec l'extérieur au cours de la transformation.

Si $Q < 0$ (chaleur cédée) alors la réaction est exothermique (ou exoénergétique)

Si $Q > 0$ (chaleur reçue), la réaction est endothermique (ou endoénergétique)

Si $Q = 0$ (pas d'échange), la réaction est athermique

a) Chaleur de réaction isochore (Q_V)

D'après le 1^{er} principe : $\Delta U_{I \rightarrow F} = Q_{I \rightarrow F} + W_{I \rightarrow F}$

Si $V = \text{cste}$ alors $W = 0$ et $Q_V = \Delta U_{I \rightarrow F}$

Exemple : la Bombe calorimétrique (cas des réactions en vase clos)

Remarque : Dans le cas présent où $Q_V = \Delta U$, la chaleur est une fonction d'état.

b) Chaleur de réaction monobare (Q_p)

Soit un système évoluant de l'EI à l'EF de façon quelconque mais à pression extérieure constante.

Comme on a $P = P_I = P_F = P_e = \text{cste}$ alors :

$$\Delta U_{I \rightarrow F} = Q_p + W_{I \rightarrow F} = Q_p - P_e \Delta v$$

$$U_F - U_I = P_e (V_F - V_I)$$

$$Q_p = U_F - U_I + P_e V_F - P_e V_I$$

$$= U_F + P_F V_F - (U_I + P_I V_I)$$

Par définition, pour tout système, la fonction $H = U + PV$ est appelée enthalpie.

On a donc pour une réaction monobare : $Q_p = H_F - H_I = \Delta H_{I \rightarrow F}$ (ici aussi Q est une fonction d'état)

c) Relation entre Q_p et Q_v à température constante

Pour un système constitué de gaz parfait on montre que :

$$\begin{cases} Q_p - Q_v = RT \Delta n_{\text{gaz}} \\ \Delta H - \Delta U = RT \Delta n_{\text{gaz}} \end{cases} \text{ avec } \Delta n_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_i$$

Dans le cas d'un système hétérogène, cette relation est approximativement valable et on a :

$$\Delta H - \Delta U \approx RT \Delta n_{\text{gaz}}$$

Exercice 1 : Pour la réaction : $C_6H_6 + \frac{15}{2} O_2 \rightarrow 3 H_2O + 6 CO_2$ effectuée à $18^\circ C$, on a mesuré $\Delta H - \Delta U = -0.9 \text{ kcal}$. Déterminer l'état physique du benzène et de l'eau (gaz ou liquide).

Exercice 2 : Soit un mélange de gaz parfait A, B, C dans lequel se produit la réaction :
 $A + 2 B \rightarrow C$. Si $n_A(o) = 2 \text{ mol}$, $n_B(o) = 3 \text{ mol}$, $T = 400K$ et $\Delta H = 200 \text{ kJ}$, déterminer ΔU .



$$2 \quad 3 \quad 0$$

$$0.5 \quad 0 \quad 1.5$$

$$\Delta n_{\text{gaz}} = 0.5 + 1.5 - (2+3) = -3 \text{ mol et}$$

$$\Delta U = \Delta H + RT \Delta n_{\text{gaz}} = 210 \text{ kJ}$$

Exercice 3:

$C(s) + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO(g)$: on a $Q_p - Q_v = 0.5 \cdot RT$

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O(l)$: on a : $\Delta n_{\text{gaz}} = 1 - \frac{1}{2} - 1 = -\frac{1}{2}$ si $T > 100^\circ C$ et $\Delta n_{\text{gaz}} = 0 - 1.5 = -1.5$ si $T < 100^\circ C$

III- APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE

III- 1 Etats standards

a) Etat standard d'un constituant

L'état standard d'un constituant physico-chimique quel que soit son état physique, à la température T, correspond à une pression dite standard, notée P° et conventionnellement fixée à $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

Exemple : L'état standard de H_2O à 25°C est : H_2O sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

à 200°C , c'est H_2O sous $P_{\text{H}_2\text{O}} = P^\circ$

Remarque : pour un gaz, c'est l'état du gaz parfait associé.

b) Etat standard de référence d'un élément chimique.

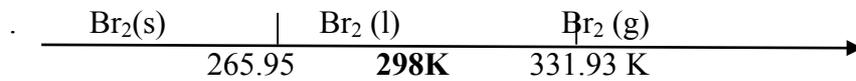
L'état standard de référence d'un élément chimique à la température T, est l'état standard du corps simple le plus stable, dans l'état physique le plus stable à T.

Exemples :

Pour l'oxygène, l'état standard est O_2 et non O_3 (espèces pas stable)

Pour le carbone, c'est C graphite et non C diamant qui définit l'état standard.

Pour le brome, on a plusieurs cas de figure :



A 298 k, l'état standard de référence du brome est Br_2 à l'état liquide sous la pression P°

III- 2 Energie interne et enthalpie standard

a) Pour un système fermé

L'énergie interne standard U° et l'enthalpie standard H° d'un système sont les valeurs de U et de H du système lorsque chacun de ses constituants est dans son état standard.

$U^\circ = \sum n_i U_{i,m}^\circ(T)$ avec $U_{i,m}^\circ$, l'énergie interne molaire standard

$H^\circ = \sum n_i H_{i,m}^\circ(T)$ avec $H_{i,m}^\circ$, l'enthalpie molaire standard

En General, pour les gaz parfaits et les phases condensées pures on a :

$$U(T, V, n_1, \dots, n_i) \approx U^\circ(T) = \sum n_i U_{i,m}^\circ(T)$$

$$H(T, P, n_1, \dots, n_i) \approx H^\circ(T) = \sum n_i H_{i,m}^\circ(T)$$

b) Pour un système en réaction chimique

A température constante, l'énergie interne standard U° et l'enthalpie standard H° d'un système fermé en réaction chimique sont des fonctions affines de l'avancement ξ .

$$U(T, V, n_1, \dots, n_i) \approx U^\circ(T) = \sum (n_{oi} + \nu_i \cdot \xi) U_{i,m}^\circ(T)$$

$$H(T, V, n_1, \dots, n_i) \approx H^\circ(T) = \sum (n_{oi} + \nu_i \cdot \xi) H_{i,m}^\circ(T)$$

III- 3 ENTHALPIE ET ENERGIE INTERNE DE REACTION

a) Définition générale d'une grandeur de réaction

Si X est une grandeur extensive d'un système chimique en réaction alors la grandeur intensive $\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ est appelée grandeur X de réaction. $\Delta_r X$ dépend de l'état physique des différents constituants.

Remarque : Il ne faut pas confondre l'opérateur $\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ à Δ tel que $\Delta U = U_F - U_I$ (les deux Δ n'ont pas la même signification)

Exemple : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum \nu_i H_{i,m}(T)$, est l'enthalpie de réaction et $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum \nu_i U_{i,m}(T)$, l'énergie interne de réaction.

b) Enthalpie standard et énergie interne standard de réaction

$$U^\circ(T) = \sum (n_{oi} + \nu_i \xi) U_{i,m}^\circ(T)$$

$$H^\circ(T) = \sum (n_{oi} + \nu_i \xi) H_{i,m}^\circ(T)$$

$$\Delta_r U^\circ(T) = \left(\frac{\partial U^\circ}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum \nu_i U_{i,m}^\circ(T)$$

$$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum \nu_i H_{i,m}^\circ(T)$$

Remarque : pour des systèmes formés de gaz parfaits ou de phases condensées pures (dont le volume est considéré comme constant) on a :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H_{i,m}^\circ(T)$$

$$\Delta_r U \approx \Delta_r U^\circ = \sum \nu_i U_{i,m}^\circ(T)$$

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$ sont exprimés en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c) Chaleurs de réaction à pression et à volume constants

Définitions ;

$$Q_{rv} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \text{chaleur de réaction à volume constant}$$

$$Q_{rp} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \text{chaleur de réaction à pression constante}$$

Relation avec les chaleurs de réaction :

$$\bullet \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = Q_{rp}$$

$$\bullet \Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = Q_{rv}$$

Par approximation on va considérer que :

$$Q_{rv} \approx \Delta_r U \approx \Delta_r U^\circ(T)$$

$$Q_{rp} \approx \Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

Remarque : Les échanges thermiques d'un système en réaction chimique peuvent dans certaines situations être reliés à $\Delta_r U^\circ$ ou à $\Delta_r H^\circ$

$$\bullet Q_{V1-2} = \Delta U_{1-2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^\circ d\xi = \Delta_r U^\circ (\xi_2 - \xi_1)$$

$$\bullet Q_{P1-2} = \Delta H_{1-2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ (\xi_2 - \xi_1)$$

Si ξ varie de 0 à ξ alors $Q_V = \Delta_r U^\circ \cdot \xi$ et $Q_P = \Delta_r H^\circ \cdot \xi$

III-4 Détermination des chaleurs de réaction

III- 4-1 Mesure directe

A pression constante, la chaleur de réaction se détermine expérimentalement à l'aide d'un calorimètre appelé vase de DEWAR qui est une enceinte adiabatique dans laquelle se déroule la réaction.

On utilise l'équation calorimétrique ;

$$Q_p = m \cdot C \cdot \Delta T \text{ avec } m \text{ la masse du système (en kg),}$$

C la chaleur massique (en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

ΔT la variation de la température.

A volume constant elle se détermine à l'aide d'une bombe calorimétrique qui est un réacteur clos et indéformable en acier. Il permet de suivre l'évolution de la température de l'eau (de quantité connue) et donc de déduire la chaleur dégagée à volume constant par la réaction.

III- 4-2 Mesures indirectes

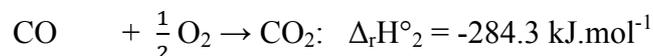
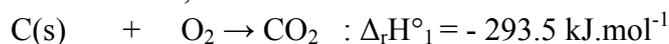
a) Par combinaison linéaire de réactions chimiques

Loi de Hess :

Lorsqu'une équation bilan (1) apparaît comme une combinaison linéaire de plusieurs équation-bilans, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ correspond à la même combinaison linéaire appliquée aux enthalpies standard de réaction.

Exemples:

On désire étudier la réaction: $C(s) + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO(g)$ d'enthalpie $\Delta_r H^\circ$. Avec les données de la littérature ci-dessous, Calculer $\Delta_r H^\circ$.

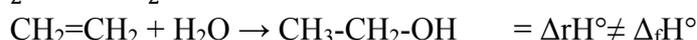
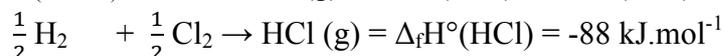
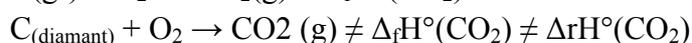
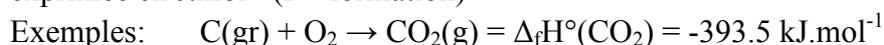


b) Par le cycle de Hess

c) Par l'enthalpie molaire standard de formation ($\Delta_f H^\circ$)

• Définitions

La réaction standard de formation d'une espèce chimique à la température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent : chacun de ces corps simples doit représenter l'état standard de référence de l'élément à la température T. L'enthalpie standard de la réaction standard de formation de l'espèce X à la température T et dans un état physique donné est l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ de cette espèce exprimée en $J.mol^{-1}$ (f = formation)



Remarques :

- l'indice 0 signifie que chaque réactif ou produit est pris dans son état standard de référence.
- Pour les tables thermodynamiques on choisit $T=25^{\circ}\text{C}=298\text{K}$ pour les grandeurs de formation.
- La définition de $\Delta_f H^{\circ}$ implique que l'enthalpie de formation d'un corps simple est nulle.

Exemple : $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$: $\Delta_f H^{\circ}(\text{O}_2) = H_m^{\circ}(\text{O}_2) - H_m^{\circ}(\text{O}_2) = 0$

- Par convention, on pose que l'enthalpie molaire standard à 298 K de tout corps simple est nulle.

$H^{\circ}_{298}(\text{O}_2\text{g})=0$ mais $H^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{Ol}) \neq 0$ (H_2O n'est pas un corps simple)

$H^{\circ}_{298}(\text{Cgr})=0$ mais $H^{\circ}_{298}(\text{C diamant}) \neq 0$ (Cd n'est pas l'état standard de C)

• Application au calcul des chaleurs de réaction

Loi de Hess : L'enthalpie standard de cette réaction est égale à la somme des $\Delta_f H^{\circ}$ de chaque constituant affecté du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant.

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^{\circ}_i(T)$$

Exemple: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$

$$\Delta_r H^{\circ}(298) = \Delta_f H^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta_f H^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{Ol})$$

d) A partir des énergies de liaison

• Définitions

L'énergie de dissociation homolytique de la liaison A-B est l'énergie interne standard de la réaction hypothétique à 0 K au cours de laquelle une mole de molécules à l'état gazeux est dissociée en atomes A^{\bullet} et B^{\bullet} à l'état gazeux sans interaction les uns avec les autres selon la réaction :



Remarques:

- $\Delta_{\text{diss}} H^{\circ}(\text{AB})$ à $T \approx \Delta_{\text{diss}} U^{\circ}(0\text{K}) = D_{\text{A-B}}$

- $D_{\text{A-B}}$ dépend des atomes directement liés (A et B) et du nombre d'électrons mis en commun, mais encore du reste de la molécule.

Exemple : $\text{HO-H} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet} ; D_{\text{HO-H}} = 492 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{H-O}^{\bullet} \rightarrow \text{H}^{\bullet} + \text{O}^{\bullet} ; D_{\text{H-O}} = 428 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'enthalpie (ou l'énergie) de la liaison X-Y, notée $E_{\text{X-Y}}$ ou $D_{\text{X-Y}}$ est la valeur moyenne des enthalpies (ou des énergies) de dissociation de cette liaison, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaison.

Exemple : $E_{\text{O-H}}$ est la moyenne de l'énergie de dissociation de cette liaison dans H_2O , le radical OH^{\bullet} , CH_3OH , H_2O_2 ... Les tables donnent $E_{\text{O-H}} = 463 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarque :

Certains documents donnent $E_{\text{X-Y}} < 0$ ($\text{X}_g + \text{Y}_g \rightarrow \text{AB}_g$)

• Application au calcul des chaleurs de réaction

Exercice : On veut calculer l'énergie de la liaison C-C, $E_{\text{C-C}}$.

On donne:

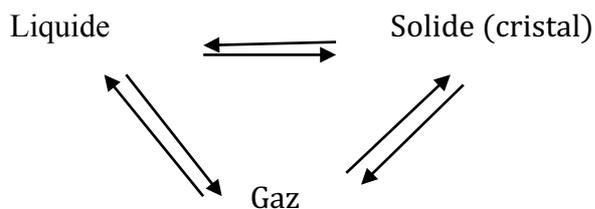
• $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) ; \Delta_r H_2^{\circ} = -1561 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

• $\Delta_f H^{\circ}(\text{CO}_2) = \Delta_r H_3^{\circ} = -394 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = \Delta_r H_4^\circ = -285 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - Enthalpie de sublimation du carbone graphite (solide \rightarrow gaz)
 - $\Delta_r H_4^\circ = \text{LS} = 717 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $E_{\text{H-H}} = 432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $E_{\text{C-H}} = 411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Solution : On va faire un cycle (de Hess)

e) Enthalpie standard de changement d'état

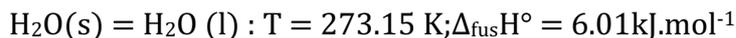
La transformation envisage un changement de l'état d'agrégation du composé A_i .



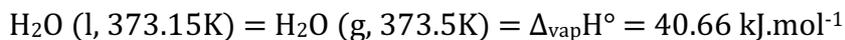
Notations : Fus = fusion ; Vap = vaporisation ; Sub = sublimation

Exemples :

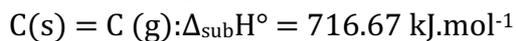
- **Fusion :**



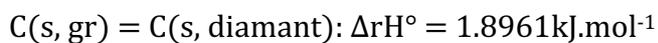
- **Vaporisation:**



- **Sublimation:**

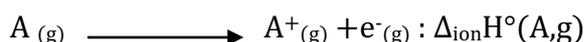


- **Changement de structure cristalline**



f) Enthalpie standard d'ionisation

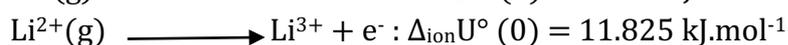
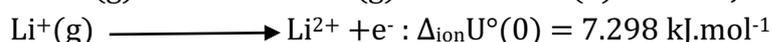
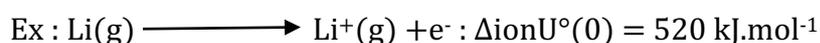
C'est l'enthalpie standard associée à l'ionisation d'un atome gazeux en ion positif gazeux selon la réaction:



L'énergie (ou enthalpie) d'ionisation de l'espèce A, à la température T est pratiquement égale à l'énergie interne standard, à 0K

$$\Delta_{\text{ion}}H^\circ(T) \approx \Delta_{\text{ion}}U^\circ(0) = Na \cdot e \cdot V_{\text{ion}} = Ei_1$$

V_{ion} = ddp du faisceau d'électron qui sert à ioniser ; Na = le nombre d'Avogadro ; e = la charge de l'électron.



g) Enthalpie standard d'attachement électronique

C'est l'enthalpie standard de la réaction :



$$\Delta_{\text{att}}H^\circ(T) \approx \Delta_{\text{att}}U^\circ(0) = AE$$

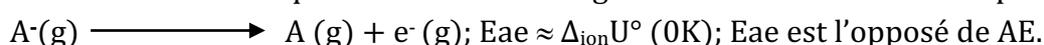
Remarque : Contrairement à $\Delta_{\text{ion}}H^\circ(298)$, AE(298) n'existe pas pour tous les éléments de la classification périodique.

Exemple : AE (kJ.mol⁻¹) :

H	Li	C	O
Élément : -72.774	-59.8	-122.3	-141.1

AE < 0 à cause des répulsions

• L'affinité électronique Eae de A est l'énergie interne standard à 0 K du processus.



Exemple : Eae(H) = +72 kJ.mol⁻¹ ; Eae(C) = 122 kJ.mol⁻¹

Exercice: Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'ion Na⁻(g)

On donne: $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Na}, s) = +108.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$; AE (Na, g) = -52.7 kJ.mol⁻¹

h) Energie réticulaire d'un Cristal

L'énergie réticulaire ou énergie cristalline ou énergie de cohésion du cristal d'un solide ionique est l'énergie interne standard de la réaction de dissociation à 0K d'une mole du cristal solide en ses ions pris à l'état gazeux.



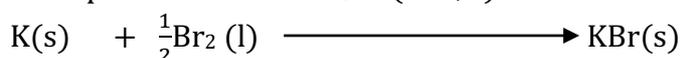
$$E_{\text{ret}} \approx \Delta_{\text{ret}}U^\circ(0K) \approx \Delta_{\text{ret}}H^\circ(T)$$

Remarque : Si on définit l'énergie réticulaire selon le processus:



E_{ret} se calcule à partir du cycle de **BORN- HABER**

Exemple de KBr : $\Delta_f H^\circ(\text{KBr}, s)$



III-4-3 Variation des chaleurs de réaction en fonction de la température

a) Capacités calorifiques molaires

L'énergie interne molaire U_m et l'enthalpie molaire H_m d'un corps pur ne dépendent pratiquement que de la température.

$$C_{v,m}(T) = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_v = \text{capacité calorifique molaire à } V \text{ cste}$$

$$C_{p,m}(T) = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = \text{capacité calorifique molaire à } P \text{ cste}$$

Remarques :

$$\bullet \left(\frac{\partial U_m}{\partial v}\right)_T \approx 0 \text{ et } \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \approx 0$$

• En chimie on utilise en général les capacités calorifiques molaires. Pour ce faire on notera C_p et C_v les capacités calorifiques molaires à pression et à volume constants.

$$\bullet C_p \approx C_p^\circ \text{ et } C_v \approx C_v^\circ$$

$$\bullet \text{Pour une mole de gaz parfait : } C_p^0 - C_v^0 = R$$

$$\bullet \text{pour un gaz monoatomique } C_p^0 = \text{cste} = \frac{5}{2} R$$

$$\bullet \text{pour un gaz diatomique : } C_p^0 = \frac{7}{2} R \text{ pour } T \in [250 - 700 \text{ }^\circ\text{C}]$$

$$\text{Exemple : } C(T) = a + b T + c T^2 + \frac{d}{T^2} + \dots$$

La chaleur échangée par n moles d'un corps pur pour passer de la température T_1 à la température T_2 a pour expressions :

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v(T) dT \text{ à volume constant,}$$

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p(T) dT \text{ à pression constante}$$

Exercice: Calculer la chaleur nécessaire pour lever la Température de 2 moles de N_2 de 25 à 100°C à pression constante avec $C_p(T) = 28.58 + 3.76T - \frac{0.5}{T^2}$ en $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$.

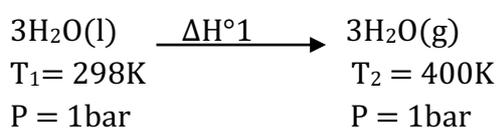
$$\text{Rep : } Q_p = 193,5 \text{ kJ}$$

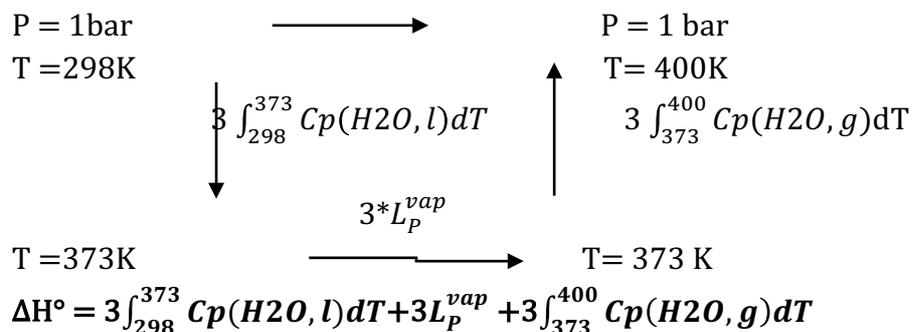
b) Chaleur latente de changement d'état

Au cours d'un changement d'état (fusion, sublimation, ébullition...), le corps pur absorbe ou cède de la chaleur mais la température reste constante pendant la durée de la transformation physique. La chaleur latente molaire est la quantité de chaleur échangée par une mole de corps pur quand il passe à température constante d'un état physique à un autre. Notation : L_p = chaleur latente molaire à $P = \text{cste}$

$$L_v = \text{chaleur latente molaire à } V = \text{cste}$$

Exercice : Calculer littéralement l'enthalpie de la transformation :





c) Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures

Les tables thermodynamiques donnent les chaleurs de réaction à 25°C ($\Delta_r H^\circ_{298}$), mais on peut avoir besoin de les connaître à une autre température. Pour déterminer l'influence de la température sur $\Delta_r H^\circ$, on calcule sa dérivée par rapport à T.

Lois de Kirchhoff:

$$\bullet \frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{pi}^\circ(T) = \Delta_r C_p^\circ(T)$$

$$\bullet \frac{d\Delta_r U^\circ(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{vi}^\circ(T) = \Delta_r C_v^\circ(T)$$

On tire de ces relations $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r U^\circ(T)$

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) dT$$

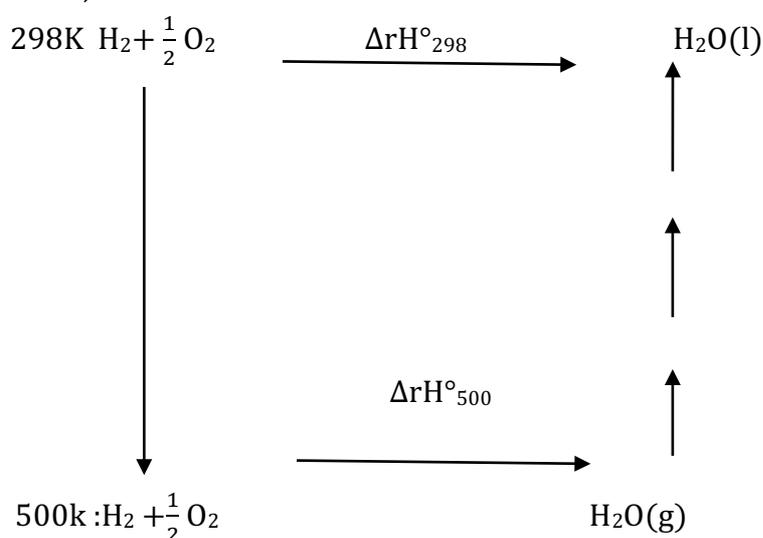
$$\Delta_r U^\circ(T_2) = \Delta_r U^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v^\circ(T) dT$$

Remarque :

Il ne faut pas oublier de prendre en compte les éventuels changements d'état.

$$\bullet \Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r U^\circ(T) = RT \cdot \sum U_{igaz}$$

Exercice 1: Connaissant la valeur de la chaleur de réaction isobare de synthèse de l'eau à 298K, déterminer littéralement cette chaleur à 500K.



$$\Delta_r H^\circ_{298} = \int_{298}^{500} (C_p H_2 + \frac{1}{2} C_p O_2) dT + \Delta_r H^\circ_{500} + \int_{500}^{373} C_p(H_2O, g) dT + \Delta_{vap} H^\circ(H_2O, l) + \int_{373}^{298} C_p(H_2O, l) dT$$

$$\Delta_r H^\circ_{500} = \Delta_r H^\circ_{298} - \int_{298}^{500} (C_p H_2 + \frac{1}{2} C_p O_2) dT + \int_{373}^{500} C_p(H_2O, g) dT + \Delta_{vap} H^\circ(H_2O, l) + \int_{298}^{373} C_p(H_2O, l) dT$$

Exercice 2 : Déterminer à 400°C l'énergie interne standard de réaction pour la synthèse de NH₃ selon : 3H₂ + N₂ → 2NH₃

Sachant qu'à 400°C Δ_rH°(T) ≈ - 109.0 kJ.mol⁻¹ (Rep : Δ_rU°(673) = - 97,3 kJ.mol⁻¹)

III-4.4. Température d'expression et de flamme

Au cours de l'évolution d'un système en réaction chimique exothermique, deux phénomènes se produisent :

- 1- conversion de l'énergie interne chimique en énergie interne thermique
- 2- transfert thermique vers l'extérieur

Si les échanges thermiques avec l'extérieur sont instantanés, la température du système reste constante et on a un système isotherme.

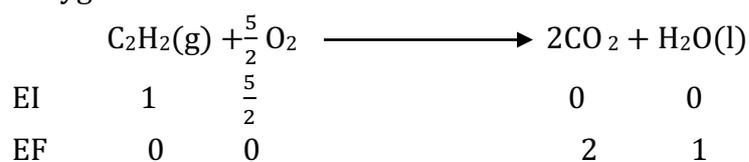
Par contre si ces échanges sont nuls (système adiabatique), alors la température du système s'élève et tend vers une température de réaction adiabatique. La plupart des situations réelles sont intermédiaires.

Définitions :

La température d'explosion adiabatique est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue à volume constant.

La température de flamme adiabatique est la température de réaction adiabatique d'un système qui évolue sous pression constante.

Exemple : Le chalumeau oxyacétylénique. On a la combustion de l'acétylène dans l'oxygène de l'air



La réaction a lieu d'abord à 298 K puis les produits de réactions sont chauffés jusqu'à une température T_F mais en gros on a Q_p = ΔH = 0 (système adiabatique). On a donc :

$$0 = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T_F} 2C_p(CO_2, g) dT + \int_{298}^{373} C_p^\circ(H_2O, l) dT + \Delta_{vap} H^\circ(H_2O, l) + \int_{373}^{T_F} C_p^\circ(H_2O, g) dT$$

Avec: Δ_rH°₂₉₈ = variation d'enthalpie du système en réaction chimique subissant une transformation isotherme à 298K

∫ + ∫ + ∫ = Variation d'enthalpie due à l'échauffement du système évoluant à ξ constant.

Pendant la transformation T et ξ varient à la fois. Théoriquement T_F = 3000K ; en pratique T_F < 3000K car l'air contient 80% de N₂ et 20% de O₂. Les 80% de N₂ qui ne réagit pas sont chauffés en plus des produits de réaction.

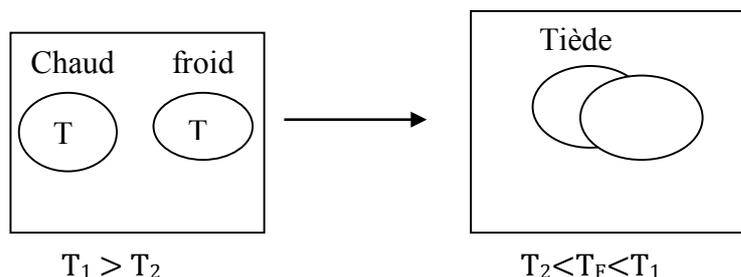
Les 2^e et 3^e principes de la thermodynamique : Enthalpie libre, potentiel chimique

I- Le 2^e principe : Fonction entropie

I-1. Généralités

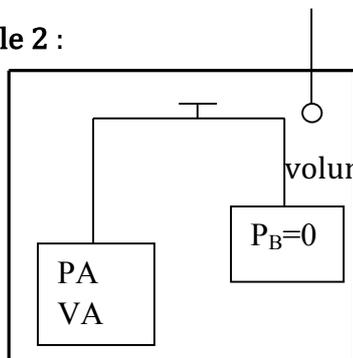
Le premier principe a permis d'introduire les grandeurs thermodynamiques U et H. Ce principe affirme l'indestructibilité de l'énergie mais ne donne aucune indication sur le sens des transformations qui peuvent s'effectuer dans la nature. Pourtant l'expérience montre que cette évolution se produit dans un sens bien déterminé.

Exemples 1 :



On met en contact deux corps à deux températures différentes T_1 et T_2 . Le transfert de chaleur se fait spontanément du corps chaud vers le corps froid jusqu'à ce que les corps aient la même température T_F .

Exemple 2 :



En A le gaz est comprimé pendant que dans le récipient B on a fait le vide.

On ouvre le robinet R, le gaz passe de A à B et son volume passe de V_A à $V_A + V_B$.

Cette expérience constitue l'expérience de la détente de Joule.

Si le gaz parfait alors $\Delta U = 0$ ($T = \text{cste} \Rightarrow Q = 0, W = 0(\text{vide})$). Jamais le gaz ne se reconcentre spontanément dans le récipient A.

I-2 Enoncé du deuxième principe

Dans les exemples précédents, les transformations inverses sont impossibles. Elles sont dites spontanées ou irréversibles. Au cours de ces transformations, les possibilités d'évolution du système isolé diminuent : il se dégrade. La fonction qui mesure cette dégradation est l'entropie S.

Enoncé :

Il existe pour tout système une fonction d'état dite entropie, notée S qui est liée à son état de désorganisation microscopique. S est une grandeur extensive en $J.K^{-1}$. Dans l'hypothèse d'un système fermé, la variation d'entropie (ou bilan entropique) comprend 2 termes :

- un terme d'échange : $\Delta eS = \int_I^F \frac{\delta Q}{T_e}$
- un terme de création : $\Delta iS \geq 0$, traduisant l'irréversibilité éventuelle de la transformation

$$\Delta S_I^F = S_F - S_I = \Delta eS + \Delta iS \Rightarrow \Delta S_{I \rightarrow F} \geq \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Pour une transformation élémentaire monotherme : $ds = \delta eS + \delta iS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta iS$

δeS = quantité élémentaire d'entropie due aux transferts de chaleurs avec l'extérieur

δiS : quantité élémentaire d'entropie créée à l'intérieur du système.

Si la transformation est réversible alors : $T = T_e$ et $\delta iS = 0$ et on a : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$. On a alors

$$\Delta S_I^F = \int_I^F \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Remarque : comme S est une fonction d'état, on calcule donc toujours ΔS sur une transformation réversible associée menant du même état initial au même état final.

Cas de l'univers :

Univers = ensemble (système + extérieur)

Univers = système isolé ($Q = 0$ donc $\Delta eS = 0$) et il évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps. $\Delta S = \Delta iS \geq 0$ donc S ne peut qu'augmenter. On dit que S est une grandeur non conservative à la différence de U

Une grandeur conservative est une grandeur qui ne peut être ni créée ni détruite, c'est-à-dire qui reste constante lorsque le système n'échange pas avec l'extérieur (l'énergie interne par exemple).

I-3- Identités thermodynamiques

Nous supposons dans un premier temps un système fermé monophasé, de type thermomécanique (variable T , et P ou V), sans travail autre que celui des forces de pression (absence de travail dit utile), et de composition constante (pas de réaction ni de changement d'état pour le moment).

I-3-1- Première identité thermodynamique

Choisissons S et V comme paramètres d'états pour décrire un système monophasé divarant.

$$U = f(S, V) : dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Si on pose par définition, la température thermodynamique $T_{th} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ et

la Pression thermodynamique $P_{th} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$, on a : $dU = T_{th}dS - P_{th}dV$

Pour une transformation élémentaire réversible : $dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$

Pour une transformation isochore, $dU = T_{th}dS = \delta Q_{rev} = TdS$

Pour une transformation adiabatique, $dU = -P_{th}dV = \delta Q_{rev} = -PdV$ ($\delta Q_{rev} = 0$ et $dS = 0$)

La première identité remarquable sera sous la forme : $dU = TdS - PdV$

I-3-1- Deuxième identité thermodynamique

Le passage de la fonction U à la fonction H permet d'obtenir :

$$H = U + PV \implies dH = dU + PdV + VdP$$

Soit en utilisant la première identité : $dH = VdP + TdS$

I-4- Calcul de la variation d'entropie

I-4-1- Transformation quelconque d'un Gaz Parfait

Quelle est l'expression de la variation de l'entropie lorsque n moles de gaz parfait passent de l'EI (P_I, V_I, T_I) à l'EF (P_F, V_F, T_F)

- Avec les variables les variables T et P

$$dQ_r = nC_p dT + hdp = nC_p(T)dT - VdT$$

$$dS = \frac{dQ_r}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (pV = nRT)$$

$$\Delta S_I^F = \int_{T_I}^{T_F} nC_p(T) \frac{dT}{T} - nR \int_{P_I}^{P_F} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta S_I^F = \int_{T_I}^{T_F} nC_p(T) \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P_F}{P_I}$$

- Avec les variables T et V

$$dQ_r = nC_v dT + PdV$$

$$\Delta S_I^F = \int_{T_I}^{T_F} nC_p(T) \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{V_F}{V_I}$$

I-4-2- Cas des corps condensés (liquides, solides)

- Sans changement de phase

Le comportement est peu influencé par la variation de la pression.

$$dQ_r = nC_p dT + hdp \approx nC_p dT$$

$$\Delta S_I^F = \int_{T_I}^{T_F} nC_p \frac{dT}{T}$$

- Avec changement d'état

La pression étant donnée (pression atmosphérique en général), le changement de phase a lieu à température fixe. De plus le changement de phase est toujours réversible.

A P constante, $Q_p = \Delta H_{\text{changement d'état}}$. Q_p est donc une fonction d'état

$$\Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{1}{T} \int_I^F \delta Q_p = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{changement d'état}}}{T_{\text{changement d'état}}}$$

Exemple : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = 40.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{vap}}S_m^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(\text{H}_2\text{O})}{T_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{40,65 \cdot 10^3}{373,15}$$

$$\Delta_{\text{vap}}S_m^\circ = 109,0 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

I-4-3- Cas d'un système isolé

Pour un système isolé $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow dS = \delta_i S$

Pour une transformation réversible, $\delta_i S = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S$ est constante

Conclusion : L'entropie d'un système isolé ne peut que croître dans une transformation réelle ou irréversible.

II-Troisième principe de la thermodynamique

II-1 Enoncé du 3^e principe (principe de Nernst)

Une augmentation de l'entropie d'un système traduit un accroissement de la température. Pour un corps pur, l'entropie augmente quand la température augmente (agitation thermique)

Enoncé :

L'entropie de tout corps pur parfaitement cristallisé est nulle au 0 absolu (0 K) : $\lim_{T \rightarrow 0} (S_{cr}(T)) = 0$

II-2 Entropie molaire d'un corps pur

L'entropie comme toute fonction d'état n'est définie qu'à une constante additive près (on sait calculer la variation d'entropie ΔS et non S , l'entropie absolue). Grâce au troisième principe, on peut accéder à S_m (entropie molaire) car $S_m(0K) = 0$ en particulier pour $P = P^\circ, S_m^\circ(0K) = 0$

$$S_m^\circ(T) = S_m^\circ(0K) + \int_0^T \frac{dQ_r}{T}$$

$$S_m^\circ(T) = \int_0^T \frac{dQ_p}{T}$$

Remarques :

- il existe des tables thermodynamiques donnant $S_m^\circ(298K)$ en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

	C(gr)	I ₂ (s)	H ₂ O(l)	I ₂ (l)	O ₂ (g)	I ₂ (g)
$S_m^\circ(298)$ $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	5.7	116.1	69.9	150.9	205	260.6

- S_m° des Gaz $\approx 200 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $\Delta_f H(\text{O}_2) = 0$ mais $S_m^\circ(\text{O}_2) \neq 0$

III- L'enthalpie libre ou fonctions de Gibbs : G

III-1 Définition

L'enthalpie libre G ou fonction de Gibbs est une fonction d'état homogène à une énergie.

$G = H - TS$ G = grandeur extensive et dG = différentielle totale et exacte.

Remarque : $F = U - TS$ est appelée énergie libre ou énergie de Helmholtz

F = fonction d'état extensive comme G

III- 2 Expression différentielle de G

Considérons un système dont la composition ne varié pas (le nombre de mole ni de chaque constituant est fixe). Supposons une transformation élémentaire réversible :

$$dG = d(H-TS) = dH - TdS - SdT = d(U+PV) - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ = dQ - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT \quad (dQ \leq TdS)$$

$$dG \leq VdP - SdT$$

A T et P constantes, équilibre du système si $dG = 0$ et évolution spontanée si $dG < 0$

$dG =$ différentielle totale et exacte

$dG = VdP - SdT$ si la transformation est réversible. On a donc : $(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$ et $(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$

d'où
$$dG = (\frac{\partial G}{\partial P})_T dp + (\frac{\partial G}{\partial T})_P dT$$

III- 3 Relation de Gibbs - Helmholtz

$$G = H - TS \Rightarrow H = G + TS = G - T(\frac{\partial G}{\partial T})_P$$

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}(\frac{\partial G}{\partial T})_P = (\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T})_P \quad \boxed{-\frac{H}{T^2} = (\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T})_P}$$

III -4 Grandeurs molaires partielles

III-4-1 Grandeurs molaires

Soit X une grandeur extensive (associée à une phase).

$$X_m = \frac{X}{\sum_i n_i} = \text{grandeur molaire}$$

$\sum_i n_i =$ nombre total de mole de A_i dans la phase φ

$X_m =$ grandeur intensive.

Remarque : Si le système est polyphasique, on définit des grandeurs molaires dans chacune des phases.

Exemple : $V_m = \frac{V}{\sum_i n_i} =$ volume molaire avec V volume totale de la phase φ liquide ou gazeuse.

Pour un Gaz parfait à 293K sous la pression P°

$$V_m^\circ = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \cdot 293}{10^5} = 24,36 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Dans les CNTP : } V_m = \frac{8.314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 22,4 \text{ L}$$

$$M = \frac{m}{\sum_i n_i} = \text{masse molaire}$$

$m_{H_2O} = 90\text{g}$ pour 5 moles

$$M = \frac{90}{5} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III-4-2 Grandeurs molaires partielles

a) Définitions

Pour toute grandeur X, extensive, associée à une phase φ , il existe une grandeur intensive tel que : $X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{i \neq j}}$ = grandeur molaire partielle.

On montre que (Théorème d'Euler) : $X = \sum_i n_i \cdot X_{m,i}$

$X_m = \sum_i n_i \cdot X_{m,i}$ (si on divise par $\sum_i n_i$). On note X_m^* = grandeur molaire pour le corps pur.

b) Exemples de grandeur molaire

Exemple 1 :

Le mélange de 457 g d'éthanol (A) équivalant à 579 mL et de 457 g d'eau (B) équivalant à 457 mL donne 1000 mL au lieu de 1036 mL.

Exemple 2 :

Soit le mélange de 200 moles de méthanol et de 800 moles d'eau. $x_{\text{MeOH}} = \frac{200}{1000} = 0,20$

A 20°C et sous $P = 1\text{bar}$, on ajoute 1mole de MeOH, on agite ($x'_{\text{MeOH}} = \frac{201}{1000} = 0,20$) et on constate que le volume a varié de 37,7cm³. Conclusion : $V_{m,i}(\text{MeOH}, x = 0,2) = 37,7 \text{ cm}^3$

Remarque : Si on recommence l'opération avec un mélange de 600 moles H₂O et de 400 moles de MeOH $\Rightarrow V_{m,i}(\text{MeOH}, x = 0,40) = 39\text{cm}^3$

Conclusion : A T et P constantes, le volume molaire partiel d'un constituant liquide dans un mélange dépend de la composition du mélange considérée.

$$V = n_A V_A^* + n_B V_B^*$$

$$V \neq n_A V_A^* + n_B V_B^* = n_A V_A + n_B V_B, \quad V_A \text{ et } V_B \text{ sont appelés volumes molaires partiels}$$

III-5 Potentiel chimique

III-5-1 Définition

Considérons un système dont la composition varie (à cause de la réaction chimique qui s'y déroule).

Pour ce système : $G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_i$$

on a vu que : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$

On pose : $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \mu_i = \text{potentiel chimique}$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Remarque: $\mu_i = G_{m,i}$ = enthalpie molaire partielle

$$G = \sum_i n_i G_{m,i} = \sum_i n_i \mu_i$$

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{or } dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow$$

$$\boxed{\sum_i \mu_i dn_i = -SdT + VdP} \quad : \text{relation de Gibbs Duhem}$$

A T et P constantes, $\sum_i \mu_i dn_i = 0$

Exemple : pour un système binaire, on a : $n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = 0$ ou $x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = 0$

Conclusion : à T et P les μ_i d'un mélange ne sont pas indépendants

III-5-2 Influence de la température

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i, n_j} &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_i \neq j}\right)_{P, n_i, n_j} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j}\right)_{T, P, n_i \neq j} \text{ ou } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j} = -S \\ &= -\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} = -S_{m,i} \end{aligned}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i, n_j} = -S_{m,i}} \quad , S_{m,i} = \text{entropie partielle molaire}$$

pour un corps pur $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -S_m^*$

III-5-2 Influence de la pression

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} &= \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_i \neq j}\right)_{n_i, n_j} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}\right)_{T, P, n_i \neq j} \text{ or } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V_{m,i} \end{aligned}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i \neq j} = V_{m,i}}$$

, $V_{m,i}$ = volume molaire partiel

pour le corps pur $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m^* = \text{volume molaire}$

Remarque : l'influence de P sur μ est importante pour les gaz et négligeables pour les corps condensés (liquide et solide). Pour un corps pur $\mu = f(T, P)$

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP$$

$$d\mu = S_m^* dT + V_m^* dP$$

III-5-3 Expression du potentiel chimique

a) Gaz parfait pur

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m^*$$

$$d\mu(T, P) = V_m^* dP = RT \cdot \frac{dP}{P} \quad (PV = RT \text{ pour une mole})$$

$$\mu(T, P) - \mu(T, P^\circ) = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\boxed{\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}} \quad \text{Remarque : } a = \frac{P}{P^\circ} = \text{activité du Gaz parfait.}$$

b) Gaz parfait dans un mélange

$$d\mu_i(T, P) = V_{m,i} dP \text{ avec } V_{m,i} = \frac{RT}{P_i}$$

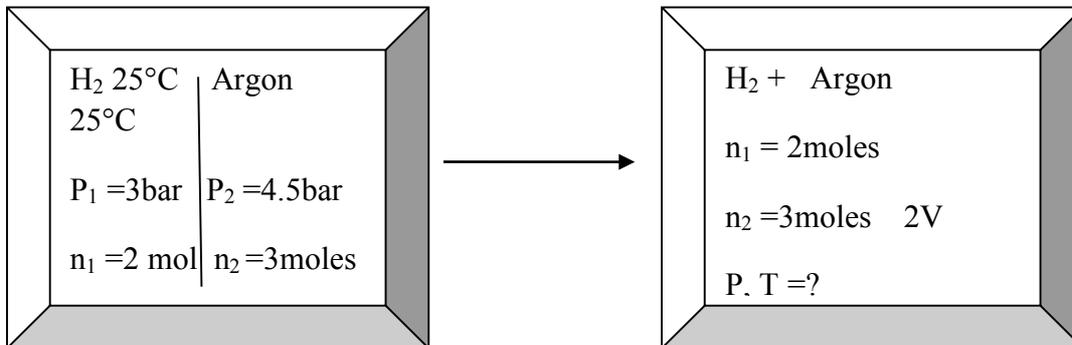
$$\boxed{\mu_i(T, P_i) = \mu_i(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}} \quad P_i = x_i P \quad (P = \text{pression totale})$$

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln x_i$$

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

Avec $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$ = potentiel chimique du constituant pur sous la pression P à la température T.

Exercice :



1) Quelle est la température finale ?

2) pour une fonction d'état X on appelle grandeur de mélange la différence :

$$\Delta_{\text{mix}} X = X \text{ après le mélange} - X \text{ avant le mélange}$$

Déterminer $\Delta_{\text{mix}} H$, $\Delta_{\text{mix}} G$, $\Delta_{\text{mix}} S$. Conclusion ?

c) Solide ou liquide pur

De manière générale $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln a$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m^*(T, P) \Rightarrow \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_m^* dp. \text{ on déduit que : } RT \ln a = \int_{P^\circ}^P V_m^* dp \approx 0$$

Généralement pour les corps condensés $dp=0$

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) \quad (\text{pour un corps pur seul dans sa phase } \varphi, a=1)$$

d) Constituant dans un mélange solide ou liquide idéal

Pour un mélange réel $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ avec γ_i = coefficient d'activité

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i, \quad \text{pour un mélange idéal}$$

e) Constituant soluté d'une solution diluée idéale

Solution diluée idéale \Rightarrow interaction entre solutés négligeables.

$$\mu_i(T, P) \approx \mu_{i,c, \infty}^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$$

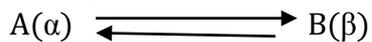
$C^\circ = 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$ = concentration de la solution de référence

NB : cette solution de référence est hypothétique

f) Critère d'évolution d'un système poly chimique à T et P fixées

L'équilibre physique d'un corps pur sous deux phases est atteint lorsque son potentiel chimique est identique dans les deux phases. Le transfert de matière entre phase se produit dans le sens des potentiels chimique décroissants.

Exemple : considérons l'équilibre :



$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu(\alpha) dn(\alpha) + \mu(\beta) dn(\beta)$$

$$\text{dans le sens 1 : } -dn(\alpha) = dn(\beta) = d\xi \Rightarrow dG = (\mu(\beta) - \mu(\alpha)) d\xi$$

• Evolution spontanée dans le sens $\xrightarrow{1}$ ($d\xi > 0$) si $dG < 0$ donc :

$$\mu(\beta) - \mu(\alpha) < 0 \Leftrightarrow \mu(\beta) < \mu(\alpha)$$

• Equilibre si $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0 \Leftrightarrow \mu(\beta) = \mu(\alpha)$

I-GRANDEUR DE REACTION

Définition

$$\Delta_r X(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial X(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

$$\Delta_r X^\circ(T) = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i X_{m,i}^0(T) \text{ est appelée grandeur standard de réaction}$$

II- Enthalpie standard de réaction

II-1 Définition

$$\Delta_r H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, p} \text{ est l'enthalpie de réaction}$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_\beta \nu_\beta X_{m,i}^0(T) \text{ avec } \Delta_r H^\circ \text{ l'enthalpie molaire standard en } \text{J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1 = \Delta_r H. (\xi_2 - \xi_1) = \Delta_r H^\circ (\xi_2 - \xi_1)$$

II- 2 Influence de la température

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_P^0(T) = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0(T) = \text{Loi de kirchoff}$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0(T) dT$$

III- Entropie standard de réaction

III-1 Définition

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

$$\Delta_r S(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i S_{m,i}(T, P, \xi)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

III-2 Influence de la température

$$\left(\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} \right)_P = \frac{\Delta_r C_P^0(T)}{T}$$

$$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_P^0(T)}{T} dT$$

IV- Enthalpie libre de réaction

IV-1 Définition

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

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \xi)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

IV-2 Influence de la température T

$$\left(\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} \right)_p = -\Delta_r S^\circ(T) \text{ Tapez une équation ici.}$$

IV- 3 Calcul de $\Delta_r G^\circ$

- $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$ avec ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ connues)

- $\frac{d(\frac{\Delta_r G^\circ}{T})}{dT} = -\frac{1}{T} \Delta_r H^\circ(T)$

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T_1)}{T_1} = \frac{\Delta_r G^\circ(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} dT \text{ avec } (\Delta_r S^\circ \text{ et } \Delta_r G^\circ(T_0) \text{ connues})$$

- $\frac{d(\Delta_r G^\circ(T))}{dT} = -\Delta_r S^\circ(T)$

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r G^\circ(T_0) - \int_{T_0}^{T_1} \Delta_r S^\circ(T) dT \text{ avec } (\Delta_r S^\circ \text{ et } \Delta_r G^\circ(T_0) \text{ connues})$$

V- GRANDEURS DE REACTION ET GRANDEURS DE FORMATION

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$$

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T) \text{ avec } \Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T) - T\Delta_f S^\circ(T)$$

Remarques : Les grandeurs standard de formation de tout corps simple dans son état standard de référence = 0 à toute température

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T) \text{ (on préfère utiliser les } S_m^\circ \text{ pour le calcul de } \Delta_r S^\circ)$$

*Grandeurs de formation des ions en solution aqueuse



$$\Delta_r X^\circ = 2\Delta_f X^\circ(\text{H}^+\text{aq}) + 2\Delta_f X^\circ(\text{Cl}^-\text{aq}) - \Delta_f X^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f X^\circ(\text{Cl}_2)$$

Quelle que soit T, $\Delta_f X^\circ(\text{H}_2) = \Delta_f X^\circ(\text{Cl}_2) = 0$ ce qui conduit à :

$$\Delta_r X^\circ = 2\Delta_f X^\circ(\text{H}^+\text{aq}) + 2\Delta_f X^\circ(\text{Cl}^-\text{aq})$$

Pour calculer la grandeur de formation de n'importe quel ion, on prend l'ion H^+aq comme référence avec les conventions :

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+\text{aq}) = 0$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}^+\text{aq}) = 0$$

$$S^\circ(\text{H}^+\text{aq}) = 0$$

$$C_p^\circ(\text{H}^+\text{aq}) = 0$$

Ainsi on calcule les autres grandeurs de proche en proche