

## THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



## THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

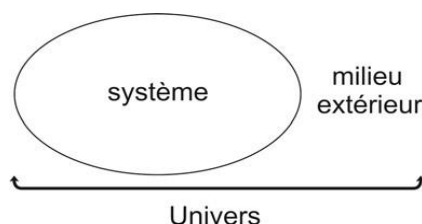
La thermodynamique en général étudie l'énergie sous toutes ses formes et les différentes transformations d'un type d'énergie en un autre. La thermodynamique s'intéresse aux transferts thermiques et de travail. Pour compléter les notions vues à l'école secondaire à propos des chaleurs de combustion, de dissolution ou de changement d'états, il est nécessaire de définir un certain nombre de termes.

### A. Notion de système

#### 1. Définition

Un **système** est un 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. Etat du système

L'état d'un système est défini à un instant donné ; on peut imaginer que cet état puisse être fixé par une photographie instantanée. On le décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que :  $T$ ,  $P$ ,  $n$  quantité de matière,  $V$ ... Toutes ces grandeurs sont des variables d'état. Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations d'état.

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

$R = C^{ste}$  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) avec  $V$ , Volume du système en  $\text{m}^3$  ;  $T$  = Température du système en Kelvin (K),  $n$  = nombre de moles de gaz du système en 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  $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ L}$

#### 3. Grandeurs extensives et intensives.

- Grandeur extensive : Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est définie pour l'ensemble du système.

Exemples :  $V$ , masse, quantité de matière, charge électrique...

- Grandeur intensive

Une grandeur intensive est définie en chaque point d'un système et est indépendante de la quantité de matière. Elle est définie en chaque point du système.

Exemples :  $T$ ,  $P$ ...

#### 4. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

- Différents types de transferts

Il peut y avoir **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée  $Q$  ou sous forme de travail mécanique noté  $W$ . Il peut y avoir aussi **transfert de matière**.



- Convention

**Les quantités** (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.  
**Les quantités cédées au milieu extérieur** sont comptées **négativement**.



## 5. 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.

système **isolé** : aucun transfert avec l'extérieur (ni d'énergie, ni de matière) exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement)

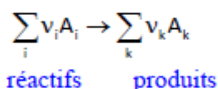
système **ouvert** : il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ; exemple : une cellule vivante.

système **adiabatique** : pas de transfert thermique avec l'extérieur.

## B. La réaction chimique

### 1. Equation-bilan

Notation générale :



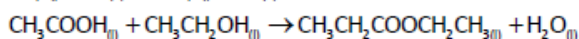
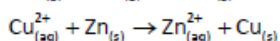
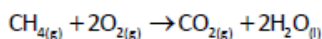
Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres  $v_i$  et  $v_k$  sont les coefficients stœchiométriques.

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

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

Exemples :



### 2. Avancement d'une réaction

$$\xi = [n(A_k) - n_o(A_k)] / v_k = -[n(A_i) - n_o(A_i)] / v_i$$

$$d\xi = dn_{A_k} / v_k = -dn_{A_i} / v_i$$

$\xi$  s'exprime en mole(s) et dépend de l'équation-bilan.

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 :

$$\tau = n_b(\xi) / n_b(0)$$

$\tau = 0$  au début de la réaction

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

$\tau < 1$  à la fin d'une réaction limitée.



### 3. 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 :

$$\tau = n_{\text{e}}(\xi) / n_{\text{e}}(0)$$

$\tau = 0$  au début de la réaction

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

$\tau < 1$  à la fin d'une réaction limitée.

### C. 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.

##### 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.

##### Expression des quantités de chaleur

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

$$\delta Q = n C.dT ; \delta Q = m C.dT$$

où  $dT$  représente l'accroissement de température et  $C$  la capacité calorifique en  $J. mol^{-1}. K^{-1}$  ou  $J.kg. K^{-1}$ ,

##### 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).

#### 2. Le travail mécanique de la pression extérieure

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

Pour une petite transformation  $\delta W = PdV$  ;

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

Cas général d'une transformation quelconque variation de la pression:

$$W = \int_1^2 P dV$$

## **D. Le premier principe de la thermodynamique**

### **I. Propriétés des grandeurs d'état**

Un système est décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que T, P, n, V... Toutes ces variables sont des grandeurs d'état.

Une équation d'état relie plusieurs grandeurs d'état.

Exemple:  $PV = nRT$ .

- Si X est une grandeur d'état quelconque, sa variation  $\Delta X$  au cours d'une transformation est indépendante du processus. Elle ne dépend que des états initial et final.
- Toute combinaison de grandeurs d'état est une grandeur d'état.

### **II. 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**

#### Définition

L'énergie totale d'un système est :

$$E_t = E_c + E_p + U$$

où  $E_c$  représente l'énergie cinétique macroscopique,  $E_p$  représente l'énergie potentielle associée aux forces extérieures (pesanteur) et **U** représente l'**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.



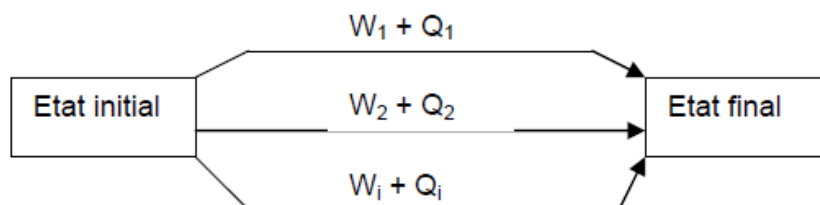
### Expression de la variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange les transferts thermique  $Q$  et de travail  $W$  avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de  $\Delta U$  telle que :

$$\Delta U = W + Q$$

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

$$U_F - U_I = \Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots = W_i + Q_i$$



L'énergie interne est une fonction d'état: sa variation sur une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2.

Il n'en est pas de même pour les échanges énergétiques  $W$  et  $Q$ .

L'énergie interne peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état du système. Ce n'est le cas ni de  $W$ , ni de  $Q$  : parler d'échange énergétique en un point d'une transformation n'a pas de signification.

Pour une transformation élémentaire :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

### Conséquences

- Pour un système isolé,  $E_c$  et  $E_p$  sont constantes et par conséquent l'énergie interne d'un système isolé est constante au cours de ses transformations d'où :

$$\Delta U = 0$$

- Pour un système quelconque en transformation chimique :  $\Delta U = Q + W + W'$
- Pour un système adiabatique :  $\Delta U = W$  car  $Q = 0$ .

L'énergie interne n'est pas la seule fonction d'état qui joue un rôle important en thermodynamique. On peut être amené à introduire une autre fonction : l'enthalpie.

### 3. Enthalpie

L'enthalpie est définie par :

$$H = U + PV$$

Elle s'exprime en Joule.

A l'énergie interne s'ajoute l'énergie  $PV$  dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion ou de compression du système ;  $H$  est toujours supérieure à  $U$ .

C'est aussi une fonction d'état.

Si  $U$  joue un rôle particulier dans les transformations isochores,  $H$  en joue un dans les transformations isobares très utile en chimie.

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

### 1. Définition d'un gaz parfait



Gaz constitué de particules de dimensions nulles, sans interactions moléculaires.

C'est un état hypothétique et limite 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 :

- $PV = \text{cste}$  loi de compressibilité isotherme (loi de Boyle Mariotte) à T et n fixés
- $V/T = \text{cste}$  loi de dilatation isobare (loi de Gay-lussac) à P et n fixés
- $V/n = \text{cste}$  loi d'Avogadro- Ampère ; dans des conditions fixées de température et de pression, le volume molaire d'un gaz est indépendant de la nature de ce gaz.

Dans toutes les applications, les gaz seront considérés comme parfaits.

## 2. Propriété

**L'énergie interne et l'enthalpie d'une quantité donnée de gaz parfait ne dépendent que de sa température :**

$$U = U(T) \text{ et } H = H(T) .$$

Elles sont indépendantes de sa pression (donc du volume occupé).

Une petite variation de température dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

- A volume constant :  $dU = n C_v dT$  où  $C_v$  est la capacité calorifique à volume constant.
- A pression constante :  $dH = n C_p dT$  où  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante.

$C_p$  et  $C_v$  s'expriment en  $J.mol^{-1} K^{-1}$

La capacité calorifique d'un gaz est une grandeur d'état extensive.

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

### 1. Transformation isochore (V cste )

A volume constant,  $W = 0$  ou  $\Delta U = W + Q$  donc  $\Delta U = Q_v$

Lorsqu'un système évolue à volume constant, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne.

Exemples : réaction 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)

A pression constante :  $P = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$   $\Delta H = Q_p$

C'est la cas le plus fréquent en chimie. Lorsqu'un système évolue à pression constante, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

Exemples : combustion dans l'air  $C + O_2 \rightarrow CO_2$   
dissolution d'un sel dans l'eau  $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$



### 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 :  $\Delta U = Q_v$  et  $\Delta U = Q_p$

### 4. Relation entre $\Delta U$ et $\Delta H$ (entre $Q_p$ et $Q_v$ )

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT \quad \text{avec } \Delta n : \text{variation du nombre de moles de gaz}$$

On observe que lorsque  $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ , les deux grandeurs s'identifient.

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

Exemple : Ecrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone (  $\Delta H = -565,68 \text{ kJ/mol}$  à 298K )

$$\begin{aligned} &\text{Calculer } \Delta U \\ &\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} \\ &\Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{g}} RT \quad \Delta n_{\text{g}} = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \\ &\Delta U = -565,68 \cdot 10^3 - \left(-\frac{1}{2}\right) \times 8,314 \times 298 = -563,48 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

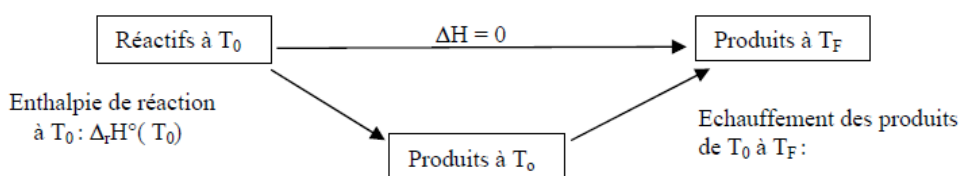
Sur cet exemple, on remarque que l'écart entre les chaleurs de réactions à pression constante ou à volume constant est relativement faible. Comme en outre, il est plus facile de déterminer expérimentalement  $\Delta H$  que  $\Delta U$ , les chaleurs de réactions à volume constant ne sont que rarement évoquées.

## V. Aspect expérimental . Calorimétrie.

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

## 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 :



$$T_F \text{ est donnée par la relation : } \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_F} \sum_k \nu_k \cdot C_{p,k} \cdot dT = 0$$

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.

## E. Grandeurs molaires, état standard et grandeurs de réactions

### I. Grandeurs molaires

#### 1. Définition

Soit  $X$  une grandeur extensive (masse, volume...),  $dX = X_m \cdot dn$  où  $dn$  représente la variation de la quantité de matière et  $X_m$  est appelée grandeur molaire.

$$X = \int X_m \cdot dn$$





Dans le cas d'une phase uniforme,  $X_m$  est constante en tous points.

$$X = n.X_m$$

Remarque : si le système comporte plusieurs phases, on définit les grandeurs molaires de chacune des phases. La notation  $X_m$  peut aussi être écrite  $X$ .

## 2. Exemples usuels

Le volume molaire :  $V_m = \frac{V}{n}$  en L/mol      La masse molaire :  $M = \frac{m}{n}$  en g/mol

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  $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

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

### 2. Etat standard d'un gaz

C'est le gaz parfait associé (de même formule chimique) pur et sous la pression de référence  $P^0$ .

### 3. Etat standard d'un solide ou d'un liquide

#### Corps pur solide ou liquide

L'état standard correspond à l'état physique le plus stable du corps pur sous la pression de référence  $P^0 = 1 \text{ bar}$ . Il faut naturellement préciser la température.

Exemples dans tables :  $C_{\text{graphite}}, N_2, H_2, \dots$

#### Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

→ Le composé est le solvant : l'état standard correspond alors au composé pur à l'état solide ou liquide.

→ Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté : son état standard est défini comme l'état de ce composé dans une solution supposée infiniment diluée sous  $P^0$  avec la concentration  $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ .

#### Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

→ Le composé est le solvant : l'état standard correspond alors au composé pur à l'état solide ou liquide.

→ Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté : son état standard est défini comme l'état de ce composé dans une solution supposée infiniment diluée sous  $P^0$  avec la concentration  $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ .

Résumé :

	Etat standard
Gaz	Gaz parfait sous $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Liquide ou solide seul dans sa phase	Corps pur correspondant à l'état physique le plus stable sous $P^0$
Solution liquide ou solide	
→ Cas du solvant	→ Corps pur liquide ou solide correspondant sous $P^0$
→ Cas du soluté	→ solution infiniment diluée de concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$

**Remarque importante** : il n'y a pas de température standard mais il y a des états standard à chaque température



### Enthalpie molaire standard

- Définition :

Grandeur molaire où  $X = H^0$  ; grandeur molaire standard notée :  $H^0$ , Elle s'exprime en  $\text{J.mol}^{-1}$

- Propriétés :

Les enthalpies molaires sont peu influencées par la présence d'autres corps.

Les enthalpies molaires varient (peu) avec la température :

$$\text{on peut calculer leur variation avec la loi de Kirchhoff : } \frac{dH}{dT} = C_p$$

L'influence de la pression est négligeable :  $H^0 = H^*$

- Tables et convention :

Les enthalpies molaires standard sont données dans les tables à 298K.

Convention prise: à l'état standard et pour  $T = 298\text{K}$  :  $H_{298}^0 = 0$  pour tous les corps purs simples ; de même pour l'ion  $H_{aq}^+$ . Ex :  $C_g, O_2, \dots$

Une correction de température est possible grâce à la relation de Kirchhoff qui donne par intégration :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + C_p (T - 298)$$

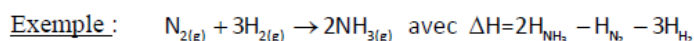
- Calcul de l'enthalpie d'un système comportant différents corps dans des conditions de T et P :

Pour n moles de corps pur :  $H = n_i \cdot H_i^* \approx n_i \cdot H_i^0$

Pour un système formé de différents corps purs, les enthalpies s'ajoutent :  $H = \sum_i n_i \cdot H_i^*$

Si les corps sont mélangés, l'enthalpie est peu différente :  $H = \sum_i n_i \cdot H_i \approx \sum_i n_i \cdot H_i^* \approx \sum_i n_i \cdot H_i^0$

Exemple :  $\Delta_r H = \sum_k \nu_k H_k - \sum_i \nu_i H_i$



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. Grandeurs 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 notée  $\Delta_r U^0$  et une enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$ .

Exemple :  $\Delta_r H^0 = \sum_k \nu_k H_k^0 - \sum_i \nu_i H_i^0$

On calcule  $\Delta_r H^0$  avec les valeurs de  $H^0$  prises dans les tables.

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

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \Delta_r C_p (T - 298)$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r C_p^0 (T - 298)$$

$\Delta_r C_p^0$  se calcule à partir des tables thermodynamiques.

Remarque : Si  $C_p$  est fonction de T,  $\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$



## 6. Application au calcul des quantités de chaleur

$Q = n C_v \Delta T$ , a volume constant

$Q = n C_p \Delta T$ , a pression constante

$Q = 0$ , pour un système adiabatique

## III. Exemples d'enthalpies standard

### 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

Exemple : pour l'élément oxygène, on prend O<sub>2</sub>.

Pour le fer, il existe deux variétés cristallines. A l'état standard, l'élément fer est constitué par le fer  $\alpha$ .

Elément	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Corps pur simple	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	S <sub>8</sub>	P <sub>4</sub>	C <sub>graphite</sub>	Na	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Etat physique sous p°	(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)

Rq : à chaque fois dans les tables que  $\Delta_f H^\circ = 0$  corps de référence.

#### 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)

$$O_2(g) = O_2(l) \Delta_f H^\circ(O_{2liq}) = H^\circ(O_{2l}) - H^\circ(O_{2g}) \text{ or } H^\circ(O_{2g}) = 0 \text{ donc } \Delta_f H^\circ(O_{2liq}) \neq 0$$

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

- Formation de l'éthanol :  $2C_{\text{graphite}(s)} + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)} \quad \Delta_f H^\circ = -277 \text{ kJ/mol}$
- Formation de l'oxyde de fer III :  $2FeS_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta_f H^\circ = -823.5 \text{ kJ/mol}$

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

Notée  $\Delta_r H^\circ$

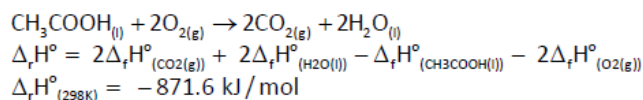
Pour une réaction quelconque symbolisée par:  $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_k \nu_k A_k$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H^\circ(A_k) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

Cette relation est vraie quelle que soit T.

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

Exemple : écrire la réaction de combustion de l'acide éthanóïque et calculer la variation d'enthalpie de la réaction :



## 1. Changement d'état

Il s'agit d'une transformation physique.

**Fusion** : passage de l'état solide à l'état liquide ; Ex :  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

L'inverse de cette transformation étant la **solidification**.

**Vaporisation** : passage de l'état liquide à l'état gazeux ; Ex :  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

L'inverse de cette transformation étant la **liquéfaction**.

**Sublimation** : passage de l'état solide à l'état gazeux ; Ex :  $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$

L'inverse de cette transformation étant la **condensation**.

Il peut s'agir aussi d'un **changement de structure cristalline** ; Ex :  $\text{C}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{d})$

On dit que ce sont des variétés allotropiques.

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

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

Si la  $\Delta_{\text{fus}}H$  ou  $L_f$  vaut -248 kJ/mol par exemple, l'enthalpie de la transformation inverse vaut +248 kJ/mol.

## F. Le deuxième principe et l'entropie

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.

## I. L'entropie

### 1. Définition

Il existe une grandeur d'état extensive appelée **entropie** notée  $S$  qui caractérise l'état de désordre du système.

### 2. Cas d'un système monophasé formé d'un corps pur.

L'entropie est proportionnelle à la quantité de matière.  $S = n_i S_i^*$  entropie molaire.

L'entropie molaire est une caractéristique d'un corps pur dans des conditions données.<sup>1</sup>

Sous  $P = P^\circ = 1 \text{ Bar}$  :  **$S_i^\circ$  entropie molaire standard.**

Les tables thermodynamiques donnent les entropies molaires standard à 298K.

Unité :  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### 3. Principe de Nernst (3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique)

L'entropie molaire de tous les corps purs cristallisés tend vers 0 lorsque la température tend vers 0K.

$$\boxed{T = 0\text{K} \quad S_{0\text{K}}^\circ = 0}$$

**Rq** : ceci découle de la signification statistique de l'entropie. L'état cristallisé constitue l'état le plus ordonné d'un système. L'agitation de la matière diminue lorsque la température diminue.



#### 4. Influence de la température.

- Aspect qualitatif : S augmente quand T augmente. Passage de solide à liquide puis gaz, S augmente.
- Aspect quantitatif : à P constante et en l'absence de transformation de matière  $dS = C_p \cdot dT / T$

Soit pour une mole de corps pur  $dS_i^* = C_{p,i} \cdot dT / T$

$$\text{Par intégration : } S_i^*(T) = S_i^*(298K) + C_{p,i} \cdot \ln T / 298$$

$$\text{à } P = P^0 \quad S_i^0(T) = S_i^0(298K) + C_{p,i} \cdot \ln T / 298$$

#### 5. Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase

L'entropie d'un système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

Conséquence : difficulté pour calculer la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique.

## II. Le second principe de la thermodynamique

### 1. Enoncé général

L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution. L'Univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

### 2. Enoncé « pratique »

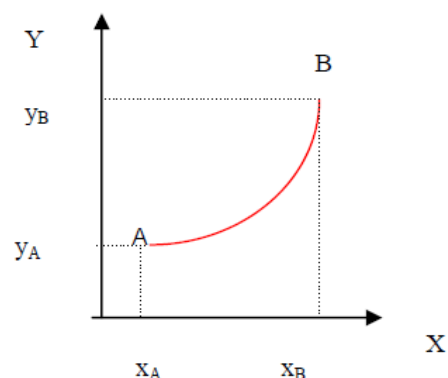
Au cours d'une transformation de matière, la variation d'entropie  $\Delta S$  est :  $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$

- $\Delta S_e$  : variation d'entropie d'échange qui est due aux transferts d'énergie thermique (échanges de chaleur avec le milieu extérieur).
- $\Delta S_c$  : variation d'entropie de création due aux transformations internes liées à des évolutions microscopiques du système.  $\Delta S_c \geq 0$ .

### 3. Transformations réversible/ irréversible.

Transformation réversible : Les variables d'état ont à tout instant des valeurs connues de sorte que la transformation de A vers B peut-être représentée par une courbe. Par une évolution en sens inverse des variables d'état, il serait possible de revenir de B en A.  $\Delta S_c = 0$  donc  $\Delta S = \Delta S_e$

Transformation irréversible : on ne peut pas retourner de B vers A. C'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée d'un système abandonnée à lui-même.  $\Delta S_c > 0$ .



Conséquences immédiates :

- Calcul d'une variation d'entropie à partir des échanges de chaleur avec le milieu extérieur en considérant une transformation réversible :  $\Delta S = \Delta S_e = \delta Q_r / T$ .
- On peut définir la température à partir de cette expression.



## Energie libre de Gibbs (Enthalpie libre) ; évolution et équilibre

### a. Definition d' Énergie libre de Gibbs)

*Définition*

$$G = H - TS \quad \text{et} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

### b. Enthalpie libre standard

$\Delta_r G^0$  est calculée :

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

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

Pour une température différente de 298K, on calcule

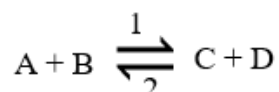
$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

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

On en déduit  $\Delta_r G^0(T)$ .

### c. Evolution et équilibre

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



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) de façon à diminuer son énergie libre de Gibbs (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 entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre.

$\Delta_r G$	Sens d'évolution
$< 0$	1
$> 0$	2
$= 0$	équilibre





### D. Constante d'équilibre et l'énergie libre de Gibbs

Pour une réaction :  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

La constante d'équilibre est :  $K_{eq} = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

### EXERCICE

1. Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre suivant :



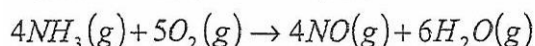
Espèces	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f G^\circ (298) \text{ kJ/mol}$	-137,1	-393,5

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

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

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

2. L'ammoniac est brûlé avec 20 % d'excès d'oxygène selon la réaction suivante :

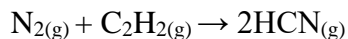


Si les réactifs sont alimentés à 50 °C pendant que le débit initial de l'ammoniac est 100 mol/s, quelle la température dans le réacteur, en supposant des conditions adiabatiques ?

#### Données

Compounds	$\Delta H_f^\circ$ (mol/J)	$C_P$ (J/mol.K)
NH <sub>3</sub> (g)	-46110	35.5
O <sub>2</sub> (g)	-	29.4
NO(g)	90250	29.8
H <sub>2</sub> O(g)	-241818	33.6

3. Un mélange équimolaire d'azote et acétylène est alimenté à un réacteur continu à 260 °C et à la pression atmosphérique. La seule réaction qui se produit est la suivante:



Les gaz produits quittent le réacteur à 860 °C et contiennent 24.4 mole % HCN. Quelle quantité de chaleur est fournie au réacteur par mole de gaz produit ?

#### Données

Compose	$\Delta H_{f, 298}^\circ$ (J/mol)	$C_P$ (J.mol.K <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub> (g)	-	29.1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	227480	43.7
HCN(g)	135100	36

4. Comment varie l'entropie (augmente ou diminue) dans la réaction suivante:

