

THERMOCHIMIE

Pr. Mourad AMARA

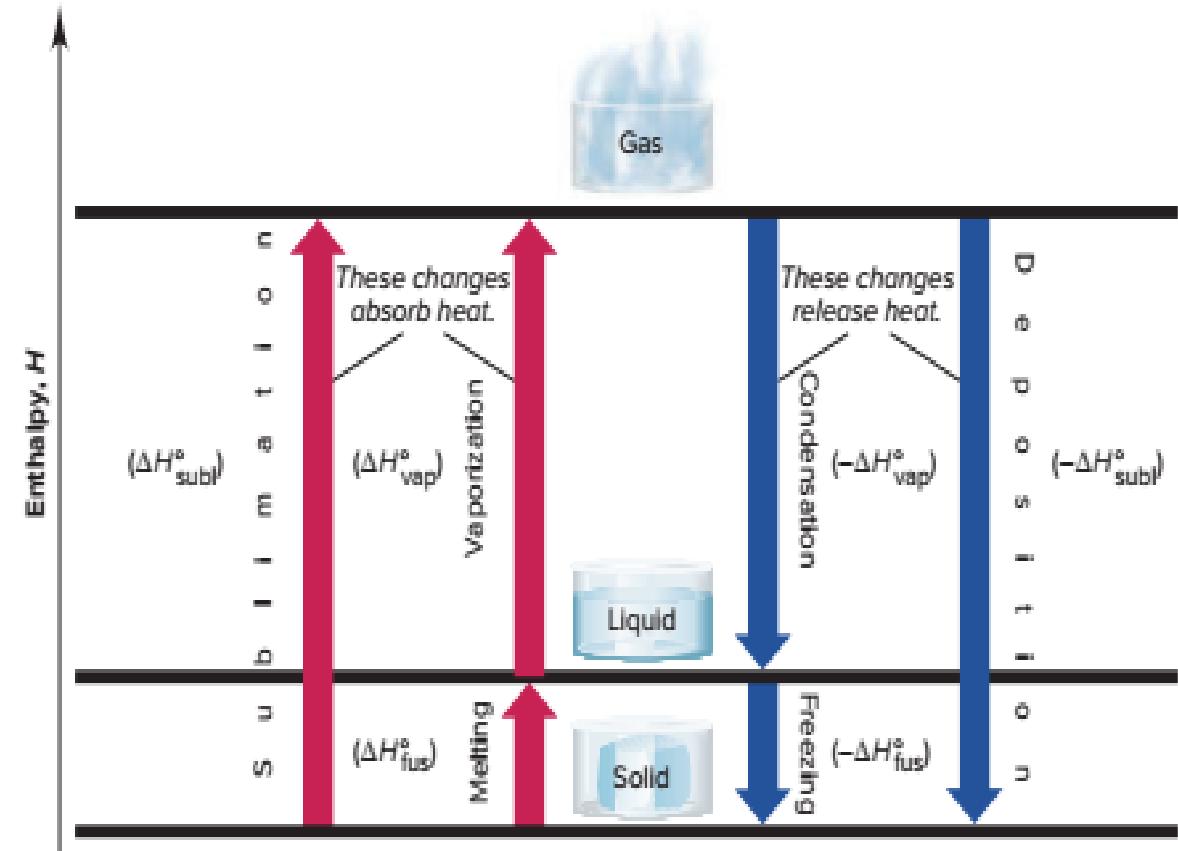
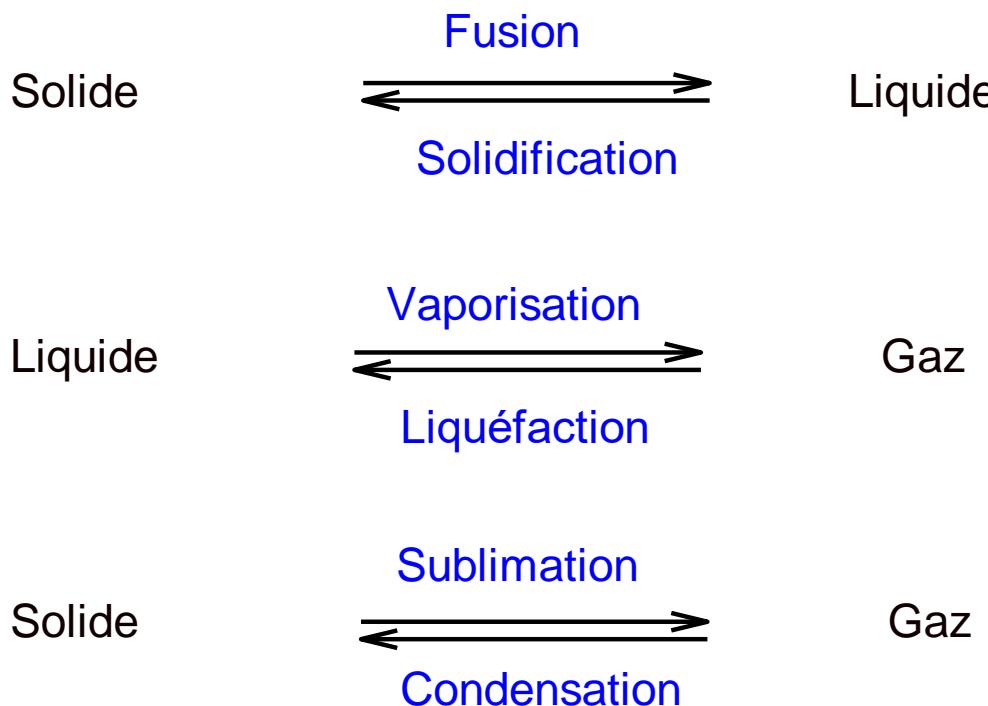
- Chaleur latente
- Energie de liaison
- Deuxième principe
- Enthalpie libre

Deuxième partie



Chaleur latente

C'est la chaleur de la transformation qui correspond au **changement d'état à la même température**.
On cite les transformations suivantes :



Prenons l'exemple simple d'une mole de molécule d'eau qui passe d'un état solide à la température de -5°C à un état gazeux de 110°C. En combien d'étapes peut-on réaliser une telle transformation?

Pour faire passer l'eau (-5°C) à l'eau (+110°C), le processus se fait selon 5 étapes avec soit **changement d'état**, soit **changement de température**

Rappelons nous que le changement d'état se fait à température fixe de fusion ou de vaporisation

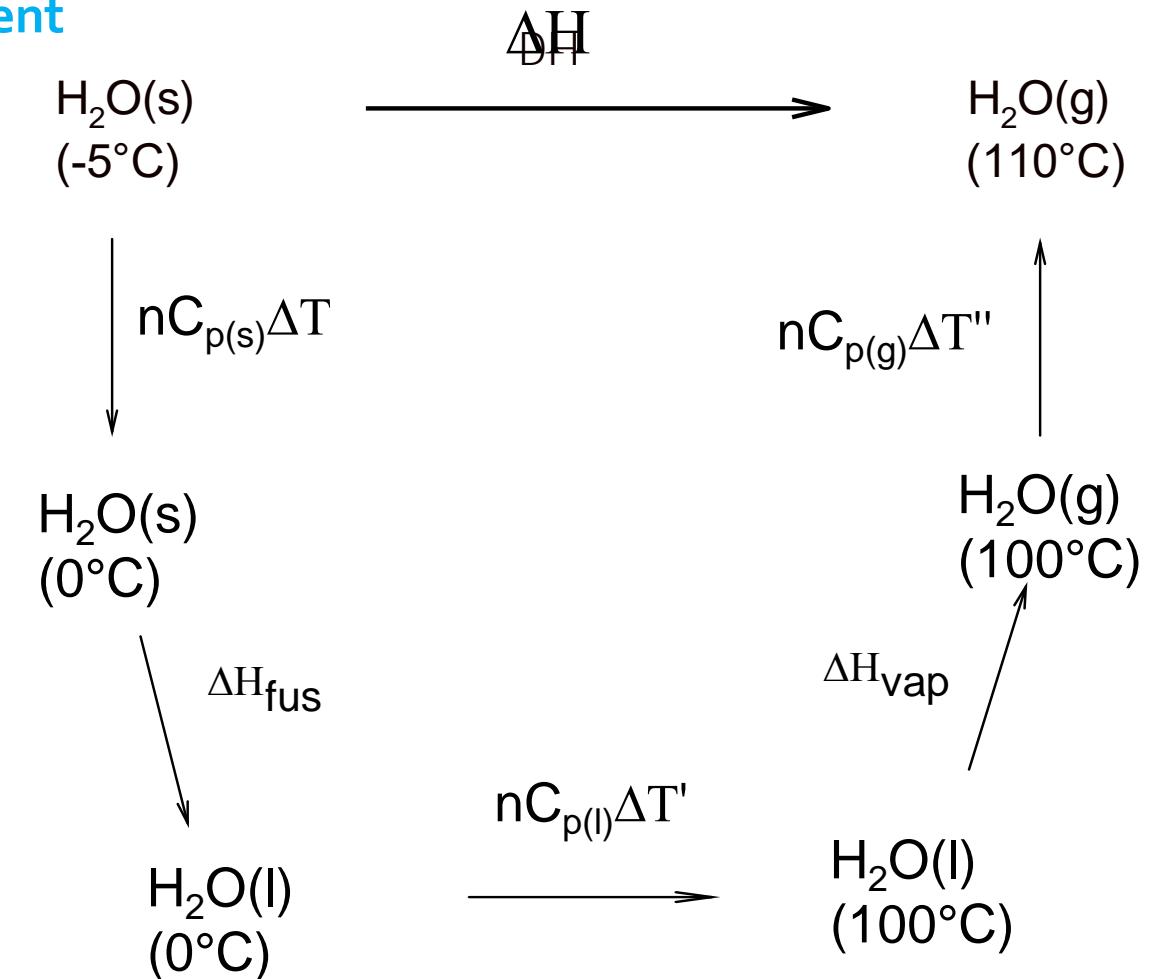
$$\Delta H_{\text{fus}} \text{ ou } \Delta H_{\text{vap}}$$

Au changement de température pour le même état, rappelons nous la relation de Kirchhoff

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Alors l'écart d'énergie entre les deux températures est : $\Delta H_2 - \Delta H_1 = C_p(T_2 - T_1)$

Cp au lieu de ΔC_p car il ne s'agit pas de plusieurs composés entre produits et réactifs mais une même molécule H₂O



$$\Delta H = nC_{p(s)}\Delta T + \Delta H_{\text{fus}} + nC_{p(l)}\Delta T' + \Delta H_{\text{vap}} + nC_{p(g)}\Delta T'''$$

Energie de liaison

L'énergie de liaison correspond à l'énergie nécessaire à la formation ou à la rupture d'une liaison dans une transformation qui met en jeu des substances dans leur état gazeux.

La formation d'une liaison se fait à partir des réactifs atomes gazeux

Exemple 1



l'énergie de cette transformation correspond à l'énergie de formation de deux liaisons O-H, donc $2\Delta H_{\text{O-H}}$.

Exemple 2



$$\Delta H_R = \Delta H_{\text{C-C}} + 3\Delta H_{\text{C-H}} + \Delta H_{\text{O-H}} + \Delta H_{\text{C-O}} + \Delta H_{\text{C=O}}$$

Rupture des liaisons correspond aux valeurs positives d'énergies

Formation des liaisons correspond aux valeurs négatives d'énergies

DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

C'est le principe d'évolution des transformations : lors d'un processus spontané, l'entropie de l'univers augmente. L'entropie illustre l'état de dispersion de la matière, autrement dit le désordre.

Par exemple, pour une même substance, l'entropie (S°) de l'état gazeux est plus élevée qu'à l'état liquide. Elle l'est encore plus qu'à l'état solide. Ceci explique, la spontanéité du phénomène de vaporisation ou de fusion.

Exemple : $S^\circ \text{ H}_2\text{O (g)} > S^\circ \text{ H}_2\text{O (l)} > S^\circ \text{ H}_2\text{O (s)}$ $\Delta S^0 = \sum S^0(\text{produits}) - \sum S^0(\text{réactifs})$

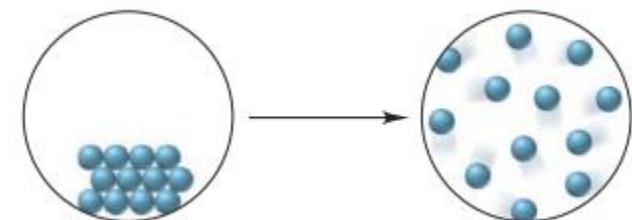
Exemple 2:

L'entropie S° (carbone gazeux) = 158,1 J.K⁻¹.mol⁻¹ est plus élevée que l'entropie S° (Carbone solide) = 5,6 J.K⁻¹.mol⁻¹

La variation de l'entropie du processus de sublimation est positive :



$$\Delta S_{sub}^0 = S_{\text{C(g)}}^0 - S_{\text{C(s)}}^0 = 158,1 - 5,6 = 152,5 \text{ J.K}^{-1}$$



Energie de Gibbs ou Enthalpie libre ΔG

C'est une fonction d'état qui permet de prévoir la spontanéité d'une transformation dans un système donné.

La relation entre l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

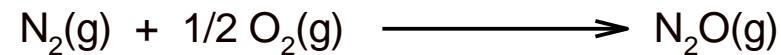
Si la variation ΔG est négative, la réaction est dite spontanée dans les conditions standards.

D'une manière générale, pour que la variation de l'enthalpie libre standards ΔG^0 soit négative, il faut que :

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 < 0, \text{ alors } T > \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

Exemple

Calcul de ΔG° de la réaction de formation du protoxyde d'azote qui absorbe 82,1 kJ.mol⁻¹ à la température de 298K.



Les entropies standards à la même température valent respectivement pour l'azote, l'oxygène et le protoxyde d'azote : 205,2 J.K⁻¹.mol⁻¹, 191,6 J.K⁻¹.mol⁻¹ et 219,9 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Calculons d'abord, la variation d'entropie de la réaction :

$$\Delta S^\circ_R = S^\circ \text{N}_2\text{O}(\text{g}) - 1/2 S^\circ \text{O}_2(\text{g}) - S^\circ \text{N}_2(\text{g}) = 219,9 - 95,8 - 205,2 = -81,1 \text{ J.K}^{-1}$$

Ensuite, la variation de l'enthalpie libre standard :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 82,1 - 298 \times (-81,1 \cdot 10^{-3}) = 106,26 \text{ kJ} > 0$$

La valeur **positive** indique alors que la réaction est **non spontanée** dans les conditions standards.

C'est plutôt la réaction inverse, de décomposition, qui semble être spontanée.

RÉSUMÉ

Loi de Hess $\Delta_r H^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{réactifs})$ $\Delta H > 0$ réaction endothermique
 $\Delta H < 0$ réaction exothermique

Energie interne $\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$

Loi de Kirchhoff (effet de la Température) $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1)$

Enthalpie libre $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$ $\Delta G < 0$ réaction spontanée
 $\Delta G > 0$ réaction non spontanée
 $\Delta G = 0$ Equilibre

ΔH_f° : Les réactifs sont des corps purs

ΔH (liaison) : Les réactifs atomes gazeux