

UE pharmacie - Chimie – Chimie physique

Chapitre 2 de thermochimie : **Grandeurs standard de réaction**

Pierre-Alexis GAUCHARD
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Chapitre 2 de thermochimie

Grandeurs standard de réaction

I. L'état standard

II. Calculs de $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0(T)$

I. L'état standard

I.1) Etat standard d'un système chimique

**I.2) Comparaison grandeurs standard de réaction
/ grandeurs de réaction**

I.3) Approximation d'Ellingham

I.1) Etat standard d'un système chimique

L'étude de l'évolution d'un système chimique réel se fera toujours par comparaison avec un état associé appelé système standard.

Pour pouvoir bâtir des tables de données thermodynamiques propres à chaque constituant, on définit pour chaque constituant un état standard, qui est un état particulier dépendant de son état physique.

L'activité d'un constituant chimique dans son état standard vaut 1.

L'état standard d'un système est celui pour lequel tous ses constituants chimiques sont dans leur état standard (toutes les activités valent 1).

La pression d'un état standard est nécessairement égale à $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Un état standard à chaque température.

I.1) Etat standard d'un système chimique

Lorsque l'on décrit un état standard, la pression et les quantités de matière sont fixées ($P=P^0$ et toutes les activités sont égales à 1).

$$\Delta_r X(T, P, \xi) \rightarrow \Delta_r X^0(T)$$

Les grandeurs standard de réaction ne dépendent que de la température.

La connaissance des grandeurs de réaction nécessite la connaissance de l'équation-bilan **et du système réel** (P , T , quantités de matière).

La connaissance des grandeurs standard de réaction ne nécessite que la connaissance de l'équation-bilan et de la température, **pas du système réel**.

§ II → on va voir comment calculer les grandeurs standard de réaction de n'importe quelle réaction dès que l'on connaît l'équation-bilan et T .

L'étude de l'évolution d'un système chimique réel se fera toujours par comparaison avec cet état standard.

I.2) Comparaison grandeurs standard de réaction / grandeurs de réaction

i) L'enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H^0 \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0$$

$\Delta_r H^0$: renseigne avec certitude sur le transfert thermique associée à une réaction

$\Delta_r H^0 < 0$: réaction exothermique (sens 1)

$\Delta_r H^0 > 0$: réaction endothermique (sens 1)

$$D_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \chi} \right)_{T,P} \quad Q_P = DH = \int_{\chi=0}^{\chi} D_r H(T, P, \chi). d\chi = \int_{\chi=0}^{\chi} D_r H^0(T). d\chi = D_r H^0(T). \int_{\chi=0}^{\chi} d\chi$$

$$Q_P = D_r H^0(T) \times \chi$$

Réaction de dissolution du nitrate d'ammonium : $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (s)} = \text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{NO}_3^- \text{ (aq)}$

$\Delta_r H^0 = 28 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298K

Cette réaction de dissolution est endothermique

Réaction de combustion du butane : $\text{C}_4\text{H}_{10} \text{ (g)} + 13/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} = 4 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 5 \text{ H}_2\text{O (l)}$

$\Delta_r H^0 = -2878 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298K

Cette réaction de combustion est exothermique

I.2) Comparaison grandeurs standard de réaction / grandeurs de réaction

ii) L'entropie standard de réaction

$\Delta_r S^0$ (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$$\Delta_r S \neq \Delta_r S^0$$

$\Delta_r S$: renseigne avec certitude sur l'organisation/désorganisation associée à une réaction

$\Delta_r S < 0$: la réaction chimique conduit à une organisation du système (sens 1)

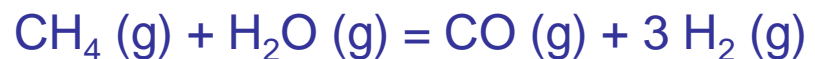
$\Delta_r S > 0$: la réaction chimique conduit à une désorganisation du système (sens 1)

Si la réaction s'accompagne d'une diminution du nombre de moles de gaz, elle conduit à une organisation globale du système ($\Delta_r S < 0$) ; on observe également que $\Delta_r S^0 < 0$.

Si la réaction s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles de gaz, elle conduit à une désorganisation globale du système ($\Delta_r S > 0$) ; on observe également que $\Delta_r S^0 > 0$.



$$\Delta_r S \neq \Delta_r S^0 \text{ mais } \Delta_r S < 0 \text{ et } \Delta_r S^0 < 0$$



$$\Delta_r S \neq \Delta_r S^0 \text{ mais } \Delta_r S > 0 \text{ et } \Delta_r S^0 > 0$$



$$\Delta_r S \neq \Delta_r S^0. \text{ Signe de } \Delta_r S ? \text{ Signe de } \Delta_r S^0 ?$$

I.2) Comparaison grandeurs standard de réaction / grandeurs de réaction

iii) L'enthalpie libre standard de réaction

$\Delta_r G^0$ (en J.mol⁻¹)

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T.\Delta_r S \text{ d'où } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T.\Delta_r S^0$$
$$\Delta_r G \neq \Delta_r G^0$$

$\Delta_r G$: renseigne avec certitude sur la faisabilité d'une réaction

$\Delta_r G < 0$: réaction exergonique → la réaction chimique se fait spontanément (sens 1)

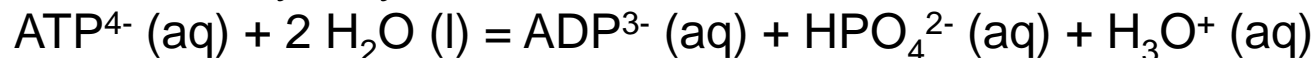
$\Delta_r G > 0$: réaction endergonique → la réaction chimique ne se fait pas (sens 1)

On ne peut pas conclure avec certitude sur la faisabilité d'une réaction si on a seulement le signe de $\Delta_r G^0$

$\Delta_r G^0 < 0$: on parle de réaction thermodynamiquement favorisée (sens 1)

$\Delta_r G^0 > 0$: on parle de réaction thermodynamiquement non favorisée (sens 1)

réaction d'hydrolyse de l'ATP :



$$\Delta_r G^0 = 7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 310\text{K} (37^\circ \text{C})$$

Dans les conditions physiologiques, qui ne sont pas les conditions standard

(pH ≈ 7 donc $a(\text{H}_3\text{O}^+) \neq 1$, activités de ATP^{4-} , ADP^{3-} et HPO_4^{2-} différentes de 1)

$\Delta_r G < 0$ → réaction spontanée ($\Delta_r G$ de l'ordre de -50 kJ.mol^{-1} à 310K).

I.3) Approximation d'Ellingham

En toute rigueur : $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$

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

Pour la suite, on se placera toujours dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Approximation d'Ellingham :

$\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température.

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

$\Delta_r G^0$ varie de manière affine avec la température.

II. Calculs de $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0(T)$

II.1) Coefficients stœchiométriques algébriques

II.2) Grandeurs tabulées

II.3) Lois de Hess

II.4) Exemple d'application

II.1) Coefficients stœchiométriques algébriques

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots = v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$$

v_1, v_2, v'_1, v'_2 , etc., sont les coefficients stœchiométriques

Pour les constituants à droite du signe égal

$$\overline{n_i} = +n'_i$$

Pour les constituants à gauche du signe égal

$$\overline{v_i} = -v_i$$

Coefficients
stœchiométriques
algébriques

II.2) Grandeurs tabulées

Les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ de n'importe quelle réaction peuvent être calculées à partir de grandeurs tabulées.

Données tabulées : données thermodynamiques à 298K.
Vont permettre de calculer $\Delta_r H^0$ (298K) et $\Delta_r S^0$ (298K) que l'on supposera comme indépendante de la température (approximation d'Ellingham).

H^0 (kJ/mol) « enthalpie molaire standard »

S^0 (J/K/mol) « entropie molaire standard »



$$\Delta_r X^0 = \sum_i \bar{n}_i \times X_i^0$$

II.2) Grandeurs tabulées

Constituant	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	S^0 (J/K/mol)
N ₂ (g)	0	191,6
NO (g)	90,2	210,8
NO ₂ (g)	33,2	240,1
H ₂ O (l)	– 285,8	69,9
H ₂ O (g)	– 241,8	188,8
NH ₃ (g)	– 46,1	192,5
NH ₃ (aq)	– 80,3	111,3
C (s)	0	5,7
C (g)	716,7	158,1
H ⁺ (aq)	0	0

Données enthalpiques : $\Delta_f H^0$
enthalpies standard de formation

En **kJ/mol**

$\Delta_f H^0$ (H⁺ (aq)) = 0 par convention

Données entropiques : S^0
entropies molaires standard

$S^0 \geq 0$

S^0 des gaz > S^0 des liquides, solutés et solides

S^0 (H⁺ (aq)) = 0 par convention

II.3) Lois de Hess

Données tabulées à 298K:
enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ/mol)
entropies molaires standard S^0 (J/K/mol)



$$D_r H^0 = \sum_i \bar{n}_i \times D_f H_i^0$$

$$D_r S^0 = \sum_i \bar{n}_i \times S_i^0$$

$$D_r G^0(T) = D_r H^0 - T \times D_r S^0$$

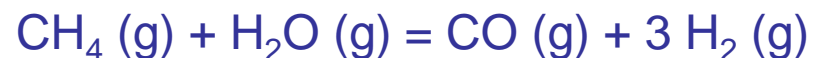
Attention aux unités

$$v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots = v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots$$

$$(\Delta_r H^0)' = - \Delta_r H^0$$

$$(\Delta_r S^0)' = - \Delta_r S^0$$

II.4) Exemple d'application



$$\Delta_r H^0 ? \Delta_r S^0 ?$$

Données à 298K	CH ₄ (g)	H ₂ O (g)	CO (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 74,8	- 241,8	- 110,5	0
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186,3	188,8	197,7	130,7
\bar{n}_i	- 1	- 1	+ 1	+ 3

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \bar{n}_i \times \Delta_f H_i^0$$

$$\Delta_r H^0 = +1 \times (-110,5) + 3 \times 0 - 1 \times (-74,8) - 1 \times (-241,8)$$

$$\Delta_r H^0 = +206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction endothermique

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \bar{n}_i \times S_i^0$$

$$\Delta_r S^0 = +1 \times 197,7 + 3 \times 130,7 - 1 \times 186,3 - 1 \times 188,8$$

$$\Delta_r S^0 = 214,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^0 > 0$, en accord avec le fait que le nombre de moles de gaz augmente (état final plus désordonné que l'état initial).

$$\Delta n_{i,\text{gaz}} = 1 + 3 - 1 - 1 = 2 \quad \Delta n_{i,\text{gaz}} > 0$$

II.4) Exemple d'application



$$\Delta_r H^0 = + 206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 214,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Dans l'approximation d'Ellingham
$$D_r G^0(T) = D_r H^0 - T \times D_r S^0$$

$$\Delta_r G^0_{500} = 206,1 \cdot 10^3 - 500 \times 214,7 \quad (\text{en J.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0_{500} = + 98,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction thermodynamiquement non favorisée à 500K.

$$\Delta_r G^0_{1000} = 206,1 \cdot 10^3 - 1000 \times 214,7 \quad (\text{en J.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0_{1000} = - 8,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction thermodynamiquement favorisée à 1000K.

$$\Delta_r G^0_{1500} = 206,1 - 1500 \times 0,2147 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0_{1500} = - 115,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction thermodynamiquement favorisée à 1500K.

CQFR

Signification du signe des grandeurs standard de réaction (§ I.2)

Approximation d'Ellingham (§ I.3)

Calculs de $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0(T)$ (§ II)

Savoir faire

- ✧ Savoir appliquer les lois de Hess
- ✧ Savoir calculer $\Delta_r G^0_T$ à partir des valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$
- ✧ Savoir commenter les signes des grandeurs calculées.

Formulaire

$$D_r H^0 = \sum_i \bar{n}_i \times D_f H_i^0 \quad D_r S^0 = \sum_i \bar{n}_i \times S_i^0$$

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$$

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.