



UE1.1
CHIMIE

Fiche de cours : THERMOCHIMIE

LISTE DES SYMBOLES DES FICHES DE COURS



- Notion tombée au **concours PASS** :
 - Une étoile ★ → 1 seule fois
 - Deux étoiles ★★ → 2 fois
 - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus



- Notion tombée au **concours PACES** :
 - Une étoile ★ → 1 seule fois
 - Deux étoiles ★★ → 2 fois
 - Trois étoiles ★★★ → 3 fois ou plus



- **Nouveauté** au programme cette année



- Partie de cours renvoyant à un **outil de méthodologie**

PLAN DU COURS

Généralités – Définitions

- Notion de système
- Convention de signe
- Variables et équation d'état
- Types de transformations
- Unités
- Fonctions d'état

Echange d'énergie sous forme de chaleur

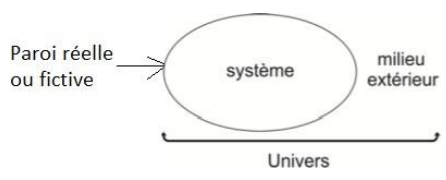
- La capacité calorifique molaire à pression constante = C_p
- La calorie
- La chaleur spécifique = capacité calorifique massique = c
- La chaleur latente = L

Premier Principe de la Thermodynamique

- Energie interne U
- Enthalpie H
- Application aux systèmes chimiques
 - Réactions de combustion des composés organiques
 - Variation d'enthalpie standard de formation d'un composé = $\Delta_f H^\circ$
 - Enthalpie (ou énergie de liaison) = $\Delta_L H = E_L$
 - Détermination des variations d'enthalpie
 - Méthode théorique : Loi de HESS

Deuxième et Troisième Principe de la Thermodynamique

- Critères de spontanéité d'une réaction
- L'entropie : S
- Calcul de la variation d'entropie
 - Cas d'une réaction chimique
 - Transformation à Pression constante et Température variable
 - Transformation avec changement d'état à Température constante
- L'enthalpie libre : G (énergie libre de Gibbs)

GÉNÉRALITES-DÉFINITIONS		
Thermochimie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Branche de la thermodynamique qui se focalise sur le dégagement ou l'absorption d'énergie calorifique au cours de processus chimiques 	
Système	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Partie de l'univers prise en considération 	
Milieu extérieur	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Le reste de l'univers 	
Système thermodynamique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ensemble de constituants pouvant évoluer au cours d'une transformation 	

GÉNÉRALITES-DÉFINITIONS SYSTÈME THERMODYNAMIQUE	
Homogène	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Constitué d'une seule phase : <ul style="list-style-type: none"> ○ Solide, liquide ou gazeux
Hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Constitué de plusieurs phases : <ul style="list-style-type: none"> ○ Plusieurs gaz = une seule phase gazeuse ○ Plusieurs solides = autant de phases que de solides ○ Plusieurs liquides = nombre de phases dépendant de leur miscibilité

GÉNÉRALITES-DÉFINITIONS 2 TYPES DE VARIABLES POUR TOUT SYSTÈME	
Extensives	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Variables proportionnelles à la quantité de matière que contient le système : <ul style="list-style-type: none"> ○ Chaleur, travail, volume, énergie interne, enthalpie, entropie : <ul style="list-style-type: none"> – Propriétés additives ▪ Quantité de matière = grandeur extensive car pas la même dans tous les systèmes : <ul style="list-style-type: none"> ○ Quantité de sel différente dans une goutte et dans 1 m³ d'eau de mer
Intensives	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Variables indépendantes de la quantité de matière que contient le système : <ul style="list-style-type: none"> ○ Pression, température, concentration, fraction molaire, densité : <ul style="list-style-type: none"> – Propriétés non additives ▪ Concentration = grandeur intensive car la même quel que soit le système : <ul style="list-style-type: none"> ○ Concentration en sel identique dans une goutte et dans 1 m³ d'eau de mer

GÉNÉRALITES-DÉFINITIONS COMPOSITION D'UN SYSTÈME	
Quantité de matière	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nombre de moles de chaque constituant ▪ Masse de chaque constituant
Fraction molaire	$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \text{ (sans dimension)}$ <ul style="list-style-type: none"> ▪ n_i = nombre de moles du constituant A_i ▪ $\sum n_i$ = nombre de moles total (<u>RQ</u> : $\sum x_i = 1$)
Concentration molaire	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ou molarité d'un constituant (unité = mol.L⁻¹) $C_i = \frac{n_i}{V} = [A_i]$ <ul style="list-style-type: none"> ▪ n_i = nombre de moles du constituant A ▪ V = volume de la phase
Pression partielle	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pour un constituant A_i gazeux $P_i = x_i \times P_{\text{Totale}} \text{ (unité Si= Pa)}$ <ul style="list-style-type: none"> ▪ x_i = fraction molaire du constituant A_i ▪ P_{Totale} = pression totale (<u>RQ</u> : $\sum P_i = P_{\text{Totale}}$)

NOTION DE SYSTÈME DIFFÉRENTS TYPES DE SYSTÈMES		
	Échanges avec le milieu extérieur	Exemples
Système ouvert ★	Matière et énergie ★	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cellule vivante
Système fermé ★	Énergie uniquement	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réaction chimique ★ : Transfert d'énergie uniquement sous forme de chaleur
Système isolé	Ni matière ni énergie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Univers ▪ Ampoule scellée

GÉNÉRALITÉS - DÉFINITIONS CONVENTIONS DE SIGNE	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Une réaction qui dégage (= libère) de la chaleur est une réaction EXOTHERMIQUE ★★⊕ ▪ Une réaction qui absorbe (= reçoit) de la chaleur est une réaction ENDOTHERMIQUE ★★

GÉNÉRALITÉS – DÉFINITIONS VARIABLES ET ÉQUATION D'ÉTAT		
Variables d'état	<ul style="list-style-type: none"> Un système à l'état d'équilibre thermodynamique peut être décrit par un certain nombre de grandeurs appelées variables d'état : <ul style="list-style-type: none"> Température (T en Kelvin) - $0^{\circ}\text{C} \approx 273\text{ K}$ Pression (P en Pa) - $1\text{ atm} \approx 1\text{ bar} \approx 10^5\text{ Pa} \approx 760\text{ mm Hg}$ Quantité de matière : nombre de moles (n) ou masse (m) Concentration (en mol.L^{-1}) Volume (V en m^3) - $1\text{ L} \approx 10^{-3}\text{ m}^3$ 	
Equation d'état	<ul style="list-style-type: none"> Equation d'état des gaz parfaits : <div style="border: 2px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$P \times V = n \times R \times T$</div> 	<ul style="list-style-type: none"> P = pression (Pa) ou (atm) V = volume (m^3) ou (L) R = cste des gaz parfaits ($8,31\text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou ($0,082\text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Etat d'un système	<ul style="list-style-type: none"> L'état d'un système est défini par : <ul style="list-style-type: none"> la nature des constituants l'état physique (s, l, ou g) de chaque constituant la quantité de chaque constituant les paramètres d'état : pression, volume, température les fonctions d'état : <i>enthalpie, énergie interne, enthalpie libre, entropie</i> 	

GÉNÉRALITÉS – DÉFINITIONS DIFFÉRENTS TYPES DE TRANSFORMATIONS	
Isochore	<ul style="list-style-type: none"> Volume (V) = constante ; $\Delta V = 0$
Isobare	<ul style="list-style-type: none"> Pression (P) = constante ; $\Delta P = 0$
Isotherme	<ul style="list-style-type: none"> Température (T) = constante ; $\Delta T = 0$
Adiabatique	<ul style="list-style-type: none"> Une transformation adiabatique est effectuée sans qu'aucun transfert thermique n'intervienne entre le système étudié et le milieu extérieur. <i>Cela n'implique pas pour autant que la température du système reste constante, contrairement au cas isotherme.</i>
Réversible	<ul style="list-style-type: none"> Succession d'états d'équilibre infiniment proches permettant un éventuel retour à l'état antérieur. À tout instant, le système est si près de l'équilibre que le sens de la transformation peut être inversé par une modification infinitésimale d'une variable d'état.
Irréversible	<ul style="list-style-type: none"> Pas de succession d'états d'équilibre. Retour en arrière impossible. Généralement rapide.
Inversible	<ul style="list-style-type: none"> Peut se produire dans les deux sens. Aucun contrôle possible de ce type de réaction (\Rightarrow jamais utilisée).
Etat d'équilibre	<ul style="list-style-type: none"> A l'état d'équilibre thermodynamique, le système ne participe à aucun échange avec le milieu extérieur. <ul style="list-style-type: none"> la température, la pression et la composition du système sont les mêmes en tous points du système et restent fixes avec le temps il est symbolisé par : \rightleftharpoons ou \rightleftharpoons

GÉNÉRALITES-DÉFINITIONS CONVENTIONS POUR LE SENS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE	
Sens 1	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sens 1 = sens direct ▪ Symbole : \rightarrow
Sens 2	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sens 2 = sens indirect ▪ Symbole : \leftarrow

GÉNÉRALITES-DÉFINITIONS UNITÉS (SI)	
Joule (J)	▪ Equivalent : $J = Pa \times m^3$
Electron volt (eV)	▪ $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Calorie (cal)	▪ $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

GÉNÉRALITÉS – DÉFINITIONS FONCTIONS D'ÉTAT	
Définition	<ul style="list-style-type: none"> Une fonction d'état F est une fonction des seules variables d'état Sa valeur ne dépend que de celles des variables d'état et elle est <u>indépendante</u> de la transformation subie par le système pour parvenir à cet état
Variation	<ul style="list-style-type: none"> Sa variation $\Delta F = F_2 - F_1$ est indépendante du chemin suivi pour passer de l'état 1 à l'état 2, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final

ÉCHANGE D'ÉNERGIE SOUS FORME DE CHALEUR	
Capacité calorifique molaire à pression Constante (C_p)	<ul style="list-style-type: none"> C_p = quantité de chaleur nécessaire pour élever de <u>1 K</u>, à une température donnée, la température d'<u>1 mole</u> d'un composé à pression constante. ★ Unité : $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
La calorie	<ul style="list-style-type: none"> 1 cal = 4,18 J
La chaleur spécifique (c) (= capacité calorifique massique)	<ul style="list-style-type: none"> c = quantité de chaleur nécessaire pour élever de <u>1 K</u> la température d'<u>1 gramme</u> d'un composé Unité : $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ou $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
La chaleur latente (L)	<ul style="list-style-type: none"> L = quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 mole (ou 1 g) d'un composé d'un état physique à un autre. Elle s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$ (ou en $J \cdot g^{-1}$) La température reste constante durant le changement d'état
Changements d'état	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">★★</p> <pre> graph TD S[Phase Solide] -- "Fusion = - Solidification" --> L[Phase Liquide] S -- "Sublimation = - Condensation solide" --> G[Phase Gazeuse] L -- "Vaporisation = - Liquéfaction ou condensation liquide" --> G </pre> </div> <div style="width: 50%;"> <ul style="list-style-type: none"> Les chaleurs latentes de changement d'état sont des variations d'enthalpies (chaleurs) molaires de changement d'état. <ul style="list-style-type: none"> ○ $L_{\text{fusion}} = \Delta H_{\text{fusion}}$ ○ $L_{\text{vaporisation}} = \Delta H_{\text{vaporisation}}$ ★★★ ○ $L_{\text{sublimation}} = \Delta H_{\text{sublimation}}$ ★ Un changement d'état se fait toujours à température constante ★ </div> </div> <div style="margin-top: 10px;"> <ul style="list-style-type: none"> Exemple : la fusion et la solidification de l'eau se font à 0°C. $H_2O (s) \rightarrow H_2O (l) : L_{\text{fusion}} = 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $H_2O (l) \rightarrow H_2O (s) : L_{\text{solidification}} = - L_{\text{fusion}} = - 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ L_{fusion} et $L_{\text{solidification}}$ sont de signes contraires ★ </div>

ÉCHANGE D'ÉNERGIE SOUS FORME DE CHALEUR LORS D'UN CHANGEMENT DE TEMPÉRATURE DE T_i À T_f			
CHALEUR ECHANGÉE		GRANDEURS	UNITÉS
Avec la capacité calorifique molaire (C_p)	$Q_p = n \times C_p \times \Delta T$	<ul style="list-style-type: none"> n : nombre de moles C_p : capacité calorifique molaire à pression constante $\Delta T = T_f - T_i$ 	<ul style="list-style-type: none"> Q_p en J n en mol C_p en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ $\Delta T = T_f - T_i$ en K ou $^{\circ}C$
Avec la chaleur spécifique (c)	$Q_p = m \times c \times \Delta T$ ★	<ul style="list-style-type: none"> m : masse c : chaleur spécifique $\Delta T = T_f - T_i$ 	<ul style="list-style-type: none"> Q_p en J m en g ou kg c en $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ou en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ $\Delta T = T_f - T_i$ en K ou $^{\circ}C$

ÉCHANGE D'ÉNERGIE SOUS FORME DE CHALEUR LORS D'UN CHANGEMENT D'ÉTAT À TEMPÉRATURE CONSTANTE			
CHALEUR ECHANGÉE		GRANDEURS	UNITÉS
Avec la chaleur latente (L) et n	$Q = n \times L_{\text{changnt}}$ ou $Q = n \times \Delta H_{\text{changnt}}$	<ul style="list-style-type: none"> n : nombre de moles L_{changnt} : chaleur latente du changement d'état $\Delta H_{\text{changnt}}$: enthalpie molaire du changement d'état 	<ul style="list-style-type: none"> Q en J n en mol L_{changnt} en $J \cdot mol^{-1}$ $\Delta H_{\text{changnt}}$ en $J \cdot mol^{-1}$
Avec la chaleur latente (L) et m	$Q = m \times L_{\text{changnt}}$ ou $Q = m \times \Delta H_{\text{changnt}}$	<ul style="list-style-type: none"> m : masse L_{changnt} : chaleur latente du changement d'état $\Delta H_{\text{changnt}}$: enthalpie molaire du changement d'état 	<ul style="list-style-type: none"> Q en J m en g L_{changnt} en $J \cdot g^{-1}$ $\Delta H_{\text{changnt}}$ en $J \cdot g^{-1}$

ÉCHANGE D'ÉNERGIE SOUS FORME DE CHALEUR EXEMPLE DE DÉTERMINATION DE CHALEUR SPÉCIFIQUE	
NEW	<ul style="list-style-type: none"> Énoncé : On plonge un bloc de titane de masse $m_1 = 100$ g porté à la température $T_1 = 100^{\circ}C$ dans 500 mL (m_2) d'eau à $20^{\circ}C$ ($c_{\text{eau}} = 4,18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$). La température d'équilibre thermique de l'ensemble $T_e = 22^{\circ}C$. Déterminer la chaleur massique (c) du titane. Résolution : $Q_{\text{dégagée par Ti}} = Q_{\text{reçue par H}_2\text{O}} \Rightarrow -m_1 \cdot c \cdot (T_e - T_1) = m_2 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_e - T_2)$ $c = [m_2 \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_e - T_2)] / [-m_1 \cdot (T_e - T_1)] = 0,536 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

- C'est la **loi de conservation de l'énergie totale**.
- L'énergie peut être :
 - Convertie d'une forme en une autre
 - Transférée d'un système à un autre :
 - Soit sous forme de travail (W)
 - Soit sous forme de chaleur (Q)
- **La quantité de chaleur totale reste toujours invariable**

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

ÉNERGIE INTERNE (U)

Énergie interne (U)

- **Energie interne (U) = Fonction d'état**
- Énergie interne = énergie possédée par un système
 - Représente la somme de toutes les formes d'énergie possibles
 - Constitue une « réserve » d'énergie dont on ne mesurera que la variation :
 $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$
- **ΔU dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système et non du chemin suivi**
- Si un système effectuant une transformation entre deux états 1 et 2 échange :
 - un travail : $W_{1 \rightarrow 2}$
 - une quantité de chaleur : $Q_{1 \rightarrow 2}$
$$\Rightarrow dU = \delta Q + \delta W = \text{chaleur} + \text{travail}$$
 - W et Q ne sont pas des fonctions d'état

Cas d'une transformation Isochore (V = cste)

- Dans le cas d'une transformation isochore ($\Delta V = 0$) :

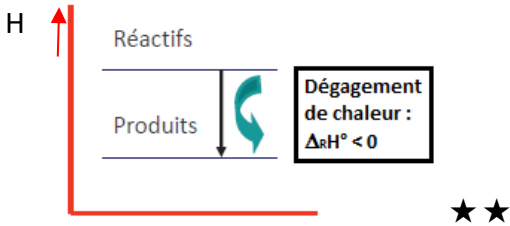
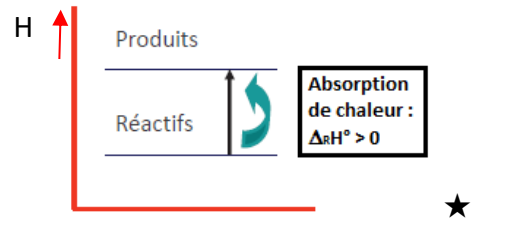
$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_V$$
 - ΔU = variation d'énergie interne
 - Q_V = Quantité de chaleur dégagée ou absorbée à volume constant
 - Unité : **J.mol⁻¹** (ou **kJ.mol⁻¹**)
 - **mol⁻¹ signifie « par mole d'avancement de la réaction »**

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENTHALPIE (H)	
Enthalpie (H)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Enthalpie (H) = Fonction d'état ★★ ▪ Enthalpie = part énergétique obtenue sous forme d'énergie calorifique ▪ $H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ ▪ ΔH dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système et non du chemin suivi
Cas d'une transformation isobare (P = cste)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dans le cas d'une transformation isobare ($\Delta P = 0$) : $\Delta_r H = Q_p$ <ul style="list-style-type: none"> ○ $\Delta_r H$ = variation d'enthalpie de réaction ○ Q_p = Quantité de chaleur dégagée ou absorbée <u>à pression constante</u> ○ Unité : J.mol⁻¹ (ou kJ.mol⁻¹) - mol⁻¹ signifie « par mole d'avancement de la réaction » ▪ La plupart des réactions chimiques se font à pression constante (au moins 95% des exercices)

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE RELATION ENTRE $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$		
Relations	$\Delta_r H = \Delta_r U + P \cdot \Delta V$	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\Delta_r H$ = variation d'enthalpie de la réaction (en J.mol⁻¹) ▪ $\Delta_r U$ = variation d'énergie interne de la réaction (en J.mol⁻¹) ▪ P = pression (en Pa) ▪ $\Delta V = V_{\text{Produits}} - V_{\text{Réactifs}}$ = variation de volume (en m³) ▪ Ne pas utiliser dans les exercices
	$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \cdot \Delta n_{\text{Gaz}}$	<ul style="list-style-type: none"> ▪ R = constante des gaz parfaits = 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹ ▪ T = température (en K) ▪ $\Delta n_{\text{Gaz}} = (n_{\text{Gaz}})_{\text{Produits}} - (n_{\text{Gaz}})_{\text{Réactifs}}$ <ul style="list-style-type: none"> ○ n_{Gaz} : coefficient stoechiométrique du <u>gaz</u> dans l'équation de la réaction ▪ C'est la relation à utiliser dans les exercices.
Remarques	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La différence entre ΔH et ΔU est très faible (< à 1%) ▪ Cas particulier où $\Delta_r H = \Delta_r U$: <ul style="list-style-type: none"> ○ si la réaction ne présente aucun constituant gazeux ★ ○ si $(n_{\text{Gaz}})_{\text{Produits}} = (n_{\text{Gaz}})_{\text{Réactifs}}$ 	

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE VARIATION D'ENTHALPIE STANDARD (ΔH°)	
État standard	<ul style="list-style-type: none"> Quel que soit l'état physique d'un composé, l'état standard correspond à une pression standard P° fixée à 1 bar = 10^5 Pa A chaque température correspond un état standard particulier : il y a autant d'états standard que de températures T considérées. La température peut être quelconque et doit être précisée : le plus souvent les états standard sont définis à 298 K. La notion d'état standard d'un constituant à la température T n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable, à cette température. <ul style="list-style-type: none"> Exemple : à 50°C sous 1 bar, la phase stable de l'eau est l'eau liquide, mais on peut définir l'état standard, à cette température, des 3 phases : $H_2O_{gazeuse}$, H_2O_{solide}, $H_2O_{liquide}$
État standard de référence	<ul style="list-style-type: none"> L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard du corps simple le plus stable, dans l'état physique le plus stable, à cette température. Convention internationale : <ul style="list-style-type: none"> La pression standard P° est égale à 1 bar = 10^5 Pa La température T peut être quelconque et doit être précisée : le plus souvent elle est de 298 K Tous les gaz sont considérés comme parfaits Les corps sont purs et dans un état physique qui doit être précisé Si un solide a plusieurs formes allotropiques (= formes solides différentes d'un même composé), on choisit la variété la plus stable
Etat standard de référence à connaître	<ul style="list-style-type: none"> Dans les conditions standard ($P=1$ bar ; $T=298$ K) : <ul style="list-style-type: none"> l'état standard de référence du carbone est le graphite : $C_{(graphite)} = C_{(gr)} \star = C_{(s)} \star$ le dihydrogène est gazeux : $H_{2(g)} \star \star \star$ le dioxygène est gazeux : $O_{2(g)} \star$ le diazote est gazeux : $N_{2(g)}$ le difluor est gazeux : $F_{2(g)}$ le dichlore est gazeux : $Cl_{2(g)} \star$ le dibrome est liquide : $Br_{2(l)} \star$ le diiode est solide : $I_{2(s)}$ le soufre est solide : $S_{(s)} \star$ le sodium est solide : $Na_{(s)}$ le cuivre est solide : $Cu_{(s)}$ le zinc est solide : $Zn_{(s)} \star$

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE APPLICATION AUX SYSTÈMES CHIMIQUES

Variation d'enthalpie	<ul style="list-style-type: none"> Calculs des chaleurs de réactions à pression constante $\Rightarrow Q_p = \Delta H$ Une réaction chimique qui dégage (= libère) de la chaleur présente un $\Delta_r H < 0$: réaction exothermique ★★ Une réaction qui absorbe (= reçoit) de la chaleur présente un $\Delta_r H > 0$: réaction endothermique ★★ 	
	<ul style="list-style-type: none"> Réaction Exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$ 	<ul style="list-style-type: none"> Réaction Endothermique : $\Delta_r H^\circ > 0$ 

APPLICATION AUX SYSTÈMES CHIMIQUES VARIATION D'ENTHALPIE DE COMBUSTION ($\Delta_c H$)

Définition	<ul style="list-style-type: none"> C'est la variation d'enthalpie au cours d'une réaction de combustion : $\Delta_c H$
Réaction de Combustion	<ul style="list-style-type: none"> Une réaction de combustion d'un composé contenant C, H, O, N est une réaction d'oxydation totale ★ par l'air ($O_{2(g)}$) ★ avec dégagement de $CO_{2(g)}$ et/ou formation de $H_2O_{(l)}$ et/ou d'un autre composé gazeux. Elle s'écrit généralement : $\text{Composé} + n O_{2(g)} \rightarrow x CO_{2(g)} + y H_2O_{(l)}$ Exemples : <ul style="list-style-type: none"> $CH_4_{(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$ $H_2N-CH_2-COOH_{(s)} + 9/4 O_{2(g)} \rightarrow 2 CO_{2(g)} + 5/2 H_2O_{(l)} + 1/2 N_{2(g)}$ $C_{(gr)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ Savoir écrire et équilibrer une réaction de combustion ★ Une réaction de combustion implique un combustible qui sera oxydé et un comburant qui sera réduit : c'est une réaction d'oxydo-réduction ★. <ul style="list-style-type: none"> Exemple : CH_4 est oxydé en CO_2 et O_2 est réduit en H_2O. Une réaction d'oxydation partielle d'un composé organique n'est pas appelée une réaction de combustion: <ul style="list-style-type: none"> Exemples : $CH_4 + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$ $HCHO + 1/2 O_2 \rightarrow HCOOH$

APPLICATION AUX SYSTÈMES CHIMIQUES VARIATION D'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION ($\Delta_f H^\circ$)		
Définition	<ul style="list-style-type: none"> C'est la variation d'enthalpie au cours de la réaction de formation, à pression constante, d'une mole d'un composé à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence. ★★ Exemple 1 : $C_{(gr)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$: $\Delta_f H^\circ(CO_2)$ <ul style="list-style-type: none"> = réaction de formation de $CO_{2(g)}$ ★ = réaction de combustion du $C_{(gr)}$ ★ = réaction d'oxydation du $C_{(gr)}$ Exemple 2 : $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$: $\Delta_f H^\circ(H_2O)$ <ul style="list-style-type: none"> = réaction de formation de $H_2O_{(l)}$ ★ = réaction de combustion du $H_{2(g)}$ ★ Savoir écrire et équilibrer une réaction de formation ★★★ 	
Corps purs	<ul style="list-style-type: none"> Un corps pur est seul dans sa phase. Il est obtenu après séparation des substances d'un mélange. Il peut être : <ul style="list-style-type: none"> Un corps simple Un corps composé 	
	Corps simple	<ul style="list-style-type: none"> Un corps simple est constitué d'un seul type d'élément Exemples : O_2, H_2, $C_{(graphite)}$, Al, ...
	Corps composé	<ul style="list-style-type: none"> Un corps composé est constitué de plusieurs types d'éléments Exemples : CO_2, H_2O, NH_3, ...
$\Delta_f H^\circ$ d'un corps simple	<ul style="list-style-type: none"> Variation d'enthalpie standard de formation d'un corps simple : <div style="border: 2px solid red; padding: 5px; display: inline-block;"> $\Delta_f H^\circ$ (corps simple dans son état standard de référence) = 0 </div> ★★★ Cas particulier : $\Delta_f H^\circ(H_3O^+_{(aq)}) = H^+_{(aq)} = 0$ 	

APPLICATION AUX SYSTÈMES CHIMIQUES

ENTHALPIE OU ÉNERGIE DE LIAISON ($\Delta_L H$ ou E_L)

**Enthalpie
ou énergie
de liaison
($\Delta_L H = E_L$)**

- Elle correspond à **l'apport d'énergie calorifique requis pour rompre une mole de liaison A-B à l'état gazeux.**

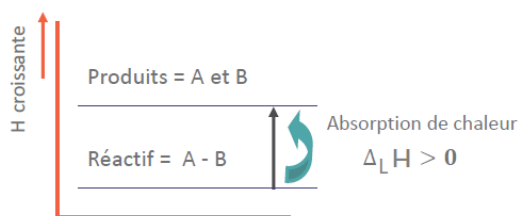
$$\Delta_L H = E_L$$

- Elle est associée à la réaction suivante : **$A-B_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$**

- Conditions :

- A-B est à **l'état gazeux**
- A et B sont des **atomes isolés gazeux** : $O_{(g)}$, $H_{(g)}$, $C_{(g)}$

- Elle est **toujours positive** : l'enthalpie des produits ($A_{(g)}$ et $B_{(g)}$) est supérieure à l'enthalpie du réactif ($A-B_{(g)}$)



Exemple

- Soit la réaction (1) : $H_2O_{(g)} \rightarrow 2 H_{(g)} + O_{(g)}$: $\Delta_r H = 927 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 \Rightarrow Énergie d'une liaison O-H = $\Delta_L H = E_L = 927 / 2 = 463,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

DÉTERMINATION DES VARIATIONS D'ENTHALPIE

Méthodes théoriques

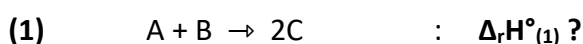
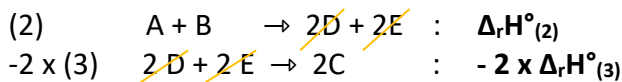
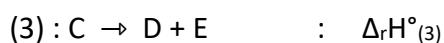
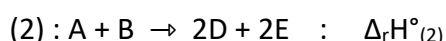
- On déduit la variation d'enthalpie d'une réaction à partir d'autres variations d'enthalpie connues :
 - **Loi de Hess** : méthode par **combinaison d'équations**
 - les variations d'enthalpie relatives aux équations chimiques sont additives
 - **Loi de Hess** : méthode par **cycle thermodynamique**
 - La variation d'enthalpie d'une réaction est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires
 - **Calcul d'une variation d'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons**

DÉTERMINATION DES VARIATIONS D'ENTHALPIE : MÉTHODES THÉORIQUES

LOI DE HESS : MÉTHODE PAR COMBINAISON D'ÉQUATIONS

Méthode par combinaison d'équations ★★

- Exemple : Calculer la variation d'enthalpie de la réaction **(1)** à partir des données ci-dessous :



$$\Delta_r H^\circ_{(1)} = \Delta_r H^\circ_{(2)} - 2 \times \Delta_r H^\circ_{(3)} \quad \star$$

- Remarque : chaque équation peut être multipliée par un nombre (positif ou négatif) si cela aide à retrouver l'équation inconnue. En revanche, il est impératif de multiplier son $\Delta_r H$ par le même nombre !

DÉTERMINATION DES VARIATIONS D'ENTHALPIE : MÉTHODES THÉORIQUES

LOI DE HESS

Loi de Hess Méthode Directe ★★★

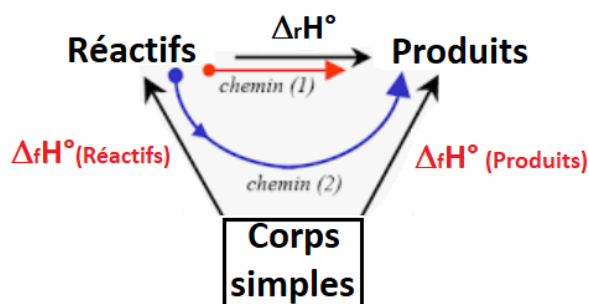
▪ **Loi de Hess :**

$$\Delta_r H^\circ = \sum n \cdot \Delta_f H^\circ (\text{Produits}) - \sum n \cdot \Delta_f H^\circ (\text{Réactifs}) \quad \star \star \star$$

▪ Avec :

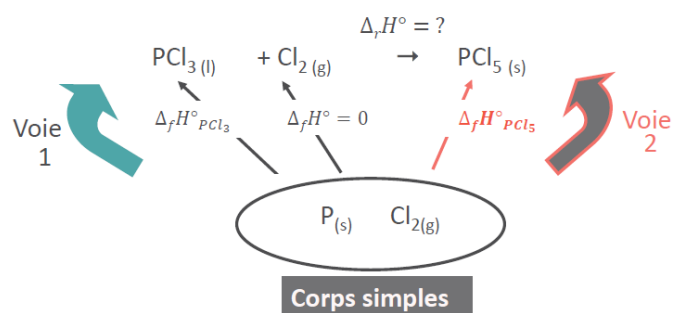
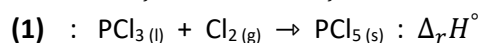
- $\Delta_r H^\circ$ = variation d'enthalpie standard de la réaction (le plus souvent en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- n = coeff. stoechiométrique de chaque produit et chaque réactif dans l'équation de la réaction
- $\Delta_f H^\circ$ = variation d'enthalpie standard de formation de chaque produit et chaque réactif de la réaction (le plus souvent en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

▪ Elle se rapporte au cycle thermodynamique : ★



Loi de Hess Méthode par cycle thermo- dynamique

▪ Exemple : Calculer la variation d'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ de la réaction **(1)** à partir des données : $\Delta_f H^\circ (\text{PCl}_3)$ et $\Delta_f H^\circ (\text{PCl}_5)$.



▪ **Voie 1 = Voie 2**

$$\Delta_f H^\circ (\text{PCl}_3) + \Delta_f H^\circ (\text{Cl}_2) + \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{PCl}_5)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{PCl}_5) - \Delta_f H^\circ (\text{PCl}_3) \quad \text{car } \Delta_f H^\circ (\text{Cl}_2) = 0 \text{ (corps simple)}$$

DÉTERMINATION DES VARIATIONS D'ENTHALPIE : MÉTHODES THÉORIQUES

CALCUL D'UNE VARIATION D'ENTHALPIE DE RÉACTION

À PARTIR DES ÉNERGIES DE LIAISONS

**Calcul de $\Delta_r H^\circ$
à partir des
énergies
de liaisons
($E_L = \Delta_L H$)**

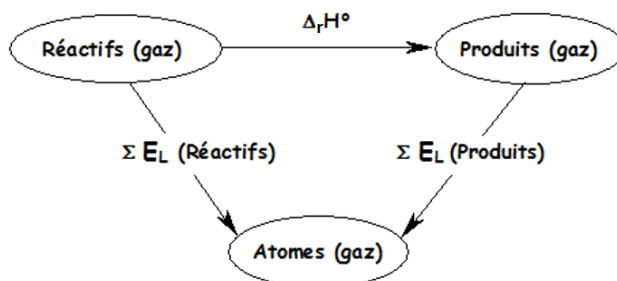
- Pour une réaction où tous les réactifs et les produits sont gazeux :

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma E_L (\text{Réactifs}) - \Sigma E_L (\text{Produits}) \quad \star$$

- Avec :

- $\Delta_r H^\circ$ = variation d'enthalpie standard de la réaction (le plus souvent en kJ.mol^{-1})
- E_L = énergie de liaison (le plus souvent en kJ.mol^{-1})

- Elle se rapporte au cycle thermodynamique :



DEUXIÈME ET TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Critères de spontanéité d'une réaction

- **Hypothèse de Berthelot (1860) :** « Toutes les réactions spontanées sont exothermiques » ($\Delta_r H^\circ < 0$)
 - Mais il existe des réactions endothermiques de changement d'état qui sont spontanées ($\Delta_r H^\circ > 0$)
- **Hypothèse de Gibbs :** « La spontanéité d'un processus chimique dépend de la variation d'énergie mais également d'un autre paramètre : **l'entropie** »
- Un processus spontané est un processus qui se déclenche sans qu'il y ait apport d'énergie en provenance d'une source extérieure
- Un processus spontané dépend de :
 - la variation d'enthalpie avec ΔH qui peut être négatif, positif ou nul
 - la variation d'entropie ΔS

DEUXIÈME ET TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

L'ENTROPIE : S

Définition

- L'entropie d'une substance est une **mesure quantitative du désordre** qui caractérise cette substance.
- **Désordre $\nearrow \Leftrightarrow$ Entropie \nearrow**
- Plus le désordre augmente, plus l'entropie d'un système est élevée, et moins le système peut fournir du travail.
- L'entropie s'exprime en **$J.mol^{-1}.K^{-1}$**
- Entropie standard d'un composé = **S° = entropie de ce composé dans son état standard** (sous une pression de 1 bar)

Caractéristiques

- **L'entropie (S) est une fonction d'état ★**
- Sa variation ne dépend pas du chemin suivi

A pression constante

- Au cours d'une transformation spontanée réversible s'effectuant à pression constante :

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} \quad \text{avec T en K}$$

DEUXIÈME ET TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ÉNONCÉS DES DEUXIÈME ET TROISIÈME PRINCIPES

Deuxième Principe (= principe d'évolution)	<ul style="list-style-type: none"> Tout système isolé qui évolue spontanément voit son entropie augmenter. L'entropie ne se conserve pas (contrairement à l'énergie) $\Delta S = S_F - S_I > 0$ <ul style="list-style-type: none"> Pour un système isolé, une transformation spontanée qui aboutirait à une production d'entropie négative est impossible.
Troisième Principe	<ul style="list-style-type: none"> L'entropie est associée au désordre : « pas de désordre, pas d'entropie » L'entropie molaire standard S° d'une substance parfaitement cristalline est nulle au zéro absolu soit $T = 0 \text{ K}$ ★★★ $S^\circ (T=0 \text{ K}) = 0$
Complément	<ul style="list-style-type: none"> S est une grandeur toujours positive qui augmente avec la T° et est d'autant plus élevée que la matière est désorganisée : <ul style="list-style-type: none"> Pour un composé donné : $S^\circ (\text{Gaz}) > S^\circ (\text{Liquide}) > S^\circ (\text{Solide})$ ★★ + il y a d'atomes dans une molécule, + l'entropie augmente + la masse molaire d'un atome augmente + l'entropie molaire standard S° augmente - Ex : gaz rares : $S^\circ (\text{He}) < S^\circ (\text{Ne}) < S^\circ (\text{Ar}) < S^\circ (\text{Kr}) < S^\circ (\text{Xe})$ RQ : l'entropie molaire standard (S°) d'un corps simple dans son état standard de référence n'est pas nulle $S^\circ_{298 \text{ K}} (\text{H}^+) = 0$

CALCUL DE LA VARIATION D'ENTROPIE	
Cas d'une Réaction Chimique	$\Delta_r S^\circ = \sum \nu S^\circ_{\text{Produits}} - \sum \nu S^\circ_{\text{Réactifs}} \quad \star \star$ <p>Avec ν = coefficients stœchiométriques</p>
Signe de ΔS	<ul style="list-style-type: none"> Une transformation pour laquelle $\Delta S < 0$ s'accompagne d'une diminution de désordre ($S_{\text{Produits}} < S_{\text{Réactifs}}$) \star Une transformation pour laquelle $\Delta S > 0$ s'accompagne d'une augmentation de désordre ($S_{\text{Produits}} > S_{\text{Réactifs}}$) \star
Transformation à pression cste et T° variable	<div> $\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln \left(\frac{T_F}{T_i} \right) \quad \star \star$ </div> <div> $\Delta S = m \cdot c \cdot \ln \left(\frac{T_F}{T_i} \right) \quad \star \star$ </div> <ul style="list-style-type: none"> ΔS : variation d'entropie en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ n: nombre de moles C_p : capacité calorifique molaire en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ m: masse en g c : chaleur spécifique en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ T_i et T_F : températures initiale et finale en K
Transformation avec changement d'état à T° constante	$\Delta S = \frac{n \cdot L}{T} \quad \star \star$ <ul style="list-style-type: none"> ΔS : variation d'entropie en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ n: nombre de moles L : chaleur latente (ou ΔH) de changement d'état en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ T: température de changement d'état en K La température reste constante pendant toute la durée du changement d'état Lors d'une transition de phase (fusion, vaporisation), l'entropie augmente brusquement

L'ENTHALPIE LIBRE G	
Définition	<ul style="list-style-type: none"> ▪ L'enthalpie libre (G) est une fonction d'état appelée fonction de Gibbs. ▪ Elle représente la réserve de travail utile d'un système ▪ Elle s'exprime en J.mol⁻¹ ou en kJ.mol⁻¹ ▪ Fonction souvent utilisée pour savoir si une réaction est spontanée
Variation d'enthalpie libre standard à T constante	$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \quad \star \star \star \star$ <ul style="list-style-type: none"> ▪ $\Delta_r G^\circ$: variation d'enthalpie libre standard en J.mol⁻¹ ou kJ.mol⁻¹ ▪ $\Delta_r H^\circ$: variation d'enthalpie standard en J.mol⁻¹ ou kJ.mol⁻¹ ▪ $\Delta_r S^\circ$: variation d'entropie standard en J.mol⁻¹.K⁻¹ ou kJ.mol⁻¹.K⁻¹ ▪ T : température en K
	$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_p \cdot \Delta_f G^\circ (\text{Produits}) - \sum \nu_R \cdot \Delta_f G^\circ (\text{Réactifs})$ <ul style="list-style-type: none"> ▪ $\Delta_r G^\circ$: variation d'enthalpie libre standard en J.mol⁻¹ ou kJ.mol⁻¹ ▪ $\Delta_f G^\circ$: variation d'enthalpie libre standard de formation d'un composé à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence en J.mol⁻¹ ou kJ.mol⁻¹ ▪ ν_p et ν_R = coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs ▪ RQ : cette relation rappelle la loi de HESS
Cas d'un corps simple	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Par convention : Variation d'enthalpie libre standard de formation d'un corps simple : $\Delta_f G^\circ (\text{corps simple dans son état standard de référence}) = 0$
Signe de $\Delta_r G^\circ$	<ul style="list-style-type: none"> ▪ si $\Delta_r G^\circ < 0$: réaction EXERGONIQUE $\star \star$ ▪ si $\Delta_r G^\circ > 0$: réaction ENDERGONIQUE $\star \star$
Remarque	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La détermination d'un $\Delta_r G^\circ$ est possible par combinaison d'équation \star

L'ENTHALPIE LIBRE G CRITÈRES D'ÉVOLUTION D'UNE RÉACTION				
Critère énergétique d'une réaction	<ul style="list-style-type: none"> Si $\Delta H < 0$, la réaction est favorisée d'un point de vue énergétique ★ Si $\Delta H > 0$, la réaction est défavorisée d'un point de vue énergétique ★ 			
Critère entropique d'une réaction	<ul style="list-style-type: none"> Si $\Delta S > 0$, la réaction est favorisée d'un point de vue entropique ★★ Si $\Delta S < 0$, la réaction est défavorisée d'un point de vue entropique ★ 			
Critère de spontanéité d'une réaction $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ ★★★	Signe de ΔH	Signe de ΔS	Signe de ΔG	Conclusion
	⊖	⊕	⊖	Réaction toujours spontanée
	⊕	⊖	⊕	Réaction jamais spontanée ★★
	⊕	⊕	⊖ si : $ T.\Delta S > \Delta H $	Spontanéité de la réaction dépend de la T° et des grandeurs relatives de ΔH et ΔS ★
	⊖	⊖	⊖ si : $ \Delta H > T.\Delta S $	Spontanéité de la réaction dépend de la T° et des grandeurs relatives de ΔH et ΔS

L'ENTHALPIE LIBRE G CRITÈRES D'ÉVOLUTION D'UNE RÉACTION

Soit une réaction chimique d'équation : $\alpha A_{(g)} + \beta B_{(g)} \rightarrow \gamma C_{(g)} + \delta D_{(g)}$

- $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ avec Q le quotient de réaction

$$Q = \left(\frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta} \right)$$
 coefficients stœchiométriques en exposant
- **a = activité du constituant, sans unité**
 - Solide : a = 1
 - Liquide : a = 1
 - Gaz : a = P_A (Pa)/ 10^5 Pa ou P_A (atm)/1 atm
 - Soluté : a = concentration/ C_0 avec $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Sens 1 (\rightarrow) = sens direct
- Sens 2 (\leftarrow) = sens indirect

Cas n°1 :
a = 1 et $\ln Q = 0$

- **Seul cas étudié en PASS**
- **Le signe de $\Delta_r G^\circ$ permet de prédire l'évolution de la réaction :**
 - **si $\Delta_r G^\circ < 0$: la réaction est spontanée dans le sens 1 (\rightarrow) ★★★★★**
 - **si $\Delta_r G^\circ > 0$: la réaction est non-spontanée dans le sens 1 (\rightarrow) mais, elle est spontanée dans le sens 2 (\leftarrow) ★★★**
 - **si $\Delta_r G^\circ = 0$: réaction en équilibre ★★★★★**

Cas n°2 :
a \neq 1 et $\ln Q \neq 0$

- **Non étudié en PASS**
- Le signe de $\Delta_r G$ permet de prédire l'évolution de la réaction selon les mêmes critères que ci-dessus