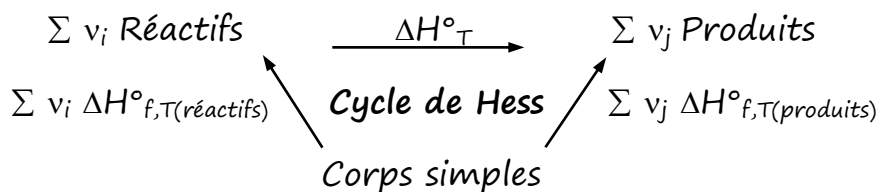


Thermodynamique chimique

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Premier principe : $dU = \delta Q + \delta W$



$$\Delta H^\circ_T = \sum v_j \Delta H^\circ_{f,T(\text{produits})} - \sum v_i \Delta H^\circ_{f,T(\text{réactifs})}$$

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{Loi de Kirchhoff}$$

$$\text{Deuxième principe : } dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

Troisième principe : Si $T = 0 \text{ K}$, alors l'entropie standard des corps purs parfaitement cristallisés est nulle

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{Gibbs Helmholtz}$$

Sommaire

CHAPITRE I : Le gaz parfait	1
I – Définition	1
II – Calcul de R (constante des gaz parfaits)	1
III – Mélange de gaz parfaits	1
CHAPITRE II : Systèmes – Chaleur – Travail	3
I – Systèmes thermodynamiques	3
II – Chaleur Q	5
III – Travail	8
CHAPITRE III : Premier principe de la thermodynamique	10
I – Enoncés	10
II – Transformations isochores	10
III – Transformations isobares – Enthalpie	10
IV – Cas des gaz parfaits	11
CHAPITRE IV : Thermochimie	14
I – Chaleur de réaction	14
II – Etat standard	14
III – Loi de Hess	14
IV – Enthalpie standard de formation des composés	15
V – Relation entre ΔH et ΔU ou Q_P et Q_V	16
VI – Influence de la température sur les enthalpies de réaction - Loi de Kirchhoff	16
VII – Influence de la pression sur les enthalpies de réaction	18
VIII – Applications	18
CHAPITRE V : Le second principe et ses applications	20
I – Notion d'entropie – second principe	20
II – Calcul de ΔS dans quelques cas	21
III – Interprétation moléculaire de l'entropie	23
CHAPITRE VI : Le troisième principe	24
I – Troisième principe – Entropie absolue	24
II – Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique	25
III – Variation S et de ΔS avec la température	25
CHAPITRE VII : Enthalpie libre – Energie libre	28
I – Définitions	28
II – Sens physique de l'enthalpie libre	28
III – Enthalpie libre standard de formation	29
IV – Variation d'enthalpie libre standard d'une réaction chimique	29
V – Variation de F et G avec la température – Relation de Gibbs Helmholtz	29
REFERENCES	31

CHAPITRE I

Le gaz parfait

I – Définition

C'est un gaz formé de particules sans interaction les une avec les autres quelque soit la distance qui les sépare.

Le gaz obéit à la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

P : pression

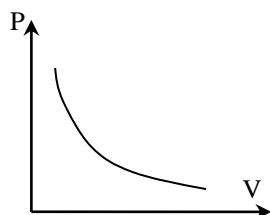
V : volume

n : nombre de moles

R : constante des gaz parfaits

T : température en degré Kelvin

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273 \quad T(K) \geq 0$$



$$P = nRT \left(\frac{1}{V} \right) \quad \text{à } T = \text{constante}$$

Le gaz n'existe plus lorsque $P \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow 0$.

Or un gaz comprimé se transforme en liquide à un moment donné.

- Les gaz H_2 , He, O_2 , N_2 difficilement liquéfiables seront considérés comme gaz parfait.
- Les autres gaz CO_2 , CH_4 , H_2O vapeur seront parfaits loin de leurs conditions de liquéfaction (haute température et basse pression).

II – Calcul de R (constante des gaz parfaits)

à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 273 \text{ K} \Rightarrow 1 \text{ mole de gaz parfait occupe } 22,4 \text{ litres}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 22,4 \cdot 10^{-3}}{1 \times 273} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = \frac{8,31}{4,18} \cong 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J})$$

III – Mélange de gaz parfaits

Un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait.

1) Pression partielle

La pression partielle d'un gaz parfait dans un mélange est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le volume total à la même température.

$$P_i V = n_i RT \text{ pour le gaz } i$$

2) Loi de Dalton

Soit un mélange de j gaz parfait :

$$\begin{array}{rcl}
 P_1 V & = & n_1 RT \\
 P_2 V & = & n_2 RT \\
 & \vdots & \\
 P_j V & = & n_j RT
 \end{array}$$

$$(P_1 + P_2 + \dots + P_j) V = (n_1 + n_2 + \dots + n_j) RT$$

Pour le mélange $PV = n RT \Rightarrow P = \sum P_i$ et $n = \sum n_i$

La pression totale d'un gaz parfait est égale à la somme des pressions partielles.

D'autre part : $P_i V = n_i RT$ et $PV = n RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{n} P = X_i P$

$X_i = \frac{n_i}{n}$ c'est la fraction molaire, avec $\sum X_i = 1$

La pression partielle d'un gaz parfait est égale au produit de la fraction molaire de ce gaz parfait par la pression totale.

CHAPITRE II

Systèmes – Chaleur – Travail

I – Systèmes thermodynamiques

1) Définitions

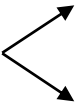
- Système : partie de l'univers qui fait l'objet de l'étude thermodynamique
- Milieu extérieur : c'est le reste de l'univers qui n'appartient pas au système.
La thermodynamique s'intéresse à examiner les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur.
- Système ouvert : échange tout avec le milieu extérieur (chaleur et/ou travail) y compris de la matière
- Système fermé : échange de la chaleur ou du travail avec le milieu extérieur mais aucun échange de matière.
- Système isolé : aucun échange avec le milieu extérieur.
- Transformation isotherme : c'est une transformation tout au long de laquelle la température reste constante, $T = \text{cste} \Rightarrow \Delta T = 0$
- Transformation monotherme : transformation où la température finale est égale à la température initiale sans pour autant être constante au cours de cette transformation
 $T_i = T_f$
- Transformation adiabatique : transformation au cours de laquelle il n'y a aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur $Q = 0$
- Transformation isobare : transformation à pression extérieure constante tout au long du chemin suivi, $P = \text{cste} \Rightarrow \Delta P = 0$
- Transformation monobare : $P_i = P_f \Rightarrow \Delta P = 0$, mais la pression P peut varier entre l'état initiale i et l'état finale f
- Transformation isochore : transformation à volume constant, $V = \text{cste} \Rightarrow \Delta V = 0$

2) Etat d'un système et grandeurs d'état

L'état d'un système est connu en rassemblant toutes les informations nécessaires et suffisantes pour le décrire. Ces informations sont les valeurs des grandeurs variables d'état caractérisant le système.
 $P, V, T, n, \rho, \eta, \dots$

Ces variables sont reliées entre elles par des équations d'état

Gaz parfait : $PV = nRT$ (Loi des gaz parfaits)

P, V, T, n

 Gaz réel : $\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ (équation de Van Der Waals)
 a et $b \rightarrow 0$ quand le gaz est parfait

Chaque grandeur d'état est une fonction d'état

$P = \frac{nRT}{V}$, P est fonction de n, T et $V \Rightarrow dP$ est une différentielle totale exacte c'est-à-dire :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{T,V} dn + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{n,T} dV$$

La variation d'une fonction d'état entre deux états est indépendante de la façon dont on va du premier au second

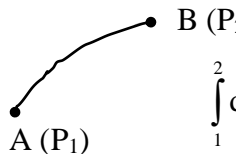


Diagram showing a thermodynamic process from state A (P₁) to state B (P₂) on a P-V curve. The process is represented by a curved line connecting the two states.

$$\int_1^2 dP = \Delta P = P_2 - P_1 = nR \left(\frac{T_2}{V_2} - \frac{T_1}{V_1} \right) \quad \text{pour un gaz parfait}$$

Les grandeurs d'état se classent en deux catégories :

- Variables extensives : Elles sont proportionnelles à la quantité de matière que contient le système
 - Variables intensives : Elles sont indépendantes de la quantité de matière
- Exemple de variables extensives : Chaleur, travail, volume, énergie interne, énergie libre, enthalpie, enthalpie libre, entropie, charge électrique (elles sont additives)
- Exemple de variables intensives : pression, température, concentration, fraction molaire, densité (elles sont non additives)
- Système homogène : C'est un système n'ayant qu'une seule phase et dont les variables intensives (P, T, ...) sont les mêmes en tous ses points
 - Système hétérogène : C'est un système, soit composé de plusieurs phases (même avec un seul constituant), soit dans lequel les variables intensives diffèrent d'un point à un autre (ex : gradient de température)

3) Etat d'équilibre

Un système est en état d'équilibre si les variables d'état de ce système n'évoluent pas dans le temps et sont uniformes en tout point du système. En plus lorsqu'on s'écarte légèrement de cet état, le système a tendance à y revenir spontanément.

4) Transformations réversibles ou irréversibles

a) Transformation réversible :

C'est une transformation idéale qui peut être assimilée à une succession d'états d'équilibres infiniment voisins (transformation quasi statique) lors d'un passage d'un état initial à un état final, dans laquelle n'apparaît aucun phénomène dissipatif (frottement par exemple). Il est toujours possible de revenir à l'état initial par une succession de changements infiniment petits des variables d'état.

Les équations d'état caractérisant le système s'appliquent à l'état initial, à l'état final et pendant la transformation.

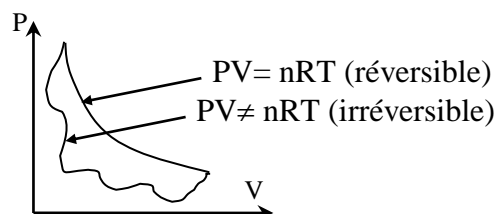
b) Transformation irréversible :

C'est le cas pour toutes les transformations réelles.

Le passage d'un état initial à un état final, se fait par des états qui ne sont pas des états d'équilibre. Les équations d'état caractérisant le système s'appliquent à l'état initial, à l'état final mais pas pendant la transformation.

Exemple :

à $T = \text{cste}$



II – Chaleur Q

La chaleur Q est une forme d'énergie, elle caractérise une transformation subie par le système et non pas un état du système. Elle se manifeste de la façon la plus évidente lors d'échanges d'énergie entre systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique.

La chaleur est une grandeur extensive, donc additive.

1) Capacité calorifique

Généralement si le milieu extérieur fournit une quantité de chaleur δQ au système :

On a : $T \rightarrow T + dT$

$P \rightarrow P + dP$

$V \rightarrow V + dV$

Pour un système fermé homogène, on peut donc relier la grandeur δQ aux variables T, P et V

$$\Rightarrow (1) \delta Q = n c_v dT + \ell dV$$

$$(2) \delta Q = n c_p dT + h dP$$

$$\delta Q = \mu dV + \lambda dP$$

n : nombre de moles du système

c_v : capacité calorifique molaire à volume constant qui correspond à la quantité de chaleur fournie au système à volume constant quand on fait varier la température T d'une unité.

c_p : capacité calorifique molaire à pression constante qui correspond à la quantité de chaleur fournie au système à pression constante quand on fait varier la température T d'une unité.

ℓ : correspond à la chaleur fournie au système pour que sa température reste constante quand on fait varier son volume d'une unité

h : correspond à la chaleur fournie au système pour que sa température reste constante quand on fait varier sa pression d'une unité

μ : chaleur de dilatation isobare

λ : chaleur d'augmentation de pression isochore.

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

$$(1) \Rightarrow \delta Q = n c_v dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\delta Q = \left[n c_v + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3)$$

$$\text{en identifiant (2) et (3)} \Rightarrow n c_p = n c_v + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\boxed{n(c_p - c_v) = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \quad (4)$$

$$\boxed{h = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (5)$$

Unités de c_p et c_v :

Capacité calorifique molaire s'exprime en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ou en $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Capacité calorifique massique s'exprime en $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ou en $cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

Le terme nc_p ou nc_v est la capacité calorifique du système, avec $C_p = nc_p$ et $C_v = nc_v$

Rappel : $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ et $c_p (\text{H}_2\text{O, liq}) = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

a) Le système est un solide ou un liquide :

La variation du volume V est très faible si T et P varient

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \text{ petit} \approx 0 \Rightarrow c_p \approx c_v = c$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ petit} \approx 0 \Rightarrow h \approx 0$$

$$(2) \Rightarrow \boxed{\delta Q = ncdT} \quad (6)$$

Pour la transformation suivante : état (1) \xrightarrow{S} état (2) S : système

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} ncdT$$

- Si c est constant c'est-à-dire $(T_2 - T_1)$ petit $\Rightarrow Q = nc (T_2 - T_1)$

- Si $c = f(T)$ comme $c = \alpha + \beta T + \gamma T^2$ $(T_2 - T_1)$ grand $\Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} n(\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT$

b) Le système est un gaz (gaz parfait) :

$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ne sont plus négligeables

pour un gaz parfait $PV = nRT \Rightarrow nRdT - PdV - VdP = 0$ (a)

$$nc_vdT + \ell dV = \delta Q \quad (b)$$

$$nc_pdT + h dP = \delta Q \quad (c)$$

$$(c) - (b) \Rightarrow n(c_p - c_v)dT - \ell dV + h dP = 0$$

En identifiant (c) - (b) et (a) $\Rightarrow \boxed{\ell = P} \quad \boxed{h = -V}$ pour un gaz parfait

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{P} \quad \text{car} \quad \left(V = \frac{nRT}{P} \right)$$

$$(4) \Rightarrow n(c_p - c_v) = P \frac{nR}{P} \Rightarrow \boxed{c_p - c_v = R} \quad \text{Relation de Mayer}$$

c) Vérifions que la chaleur Q n'est pas une fonction d'état :

Rappel : Soit $Z = f(x, y)$ fonction d'état $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$

dZ est différentielle totale exacte lorsque : $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)$

appliquons cette formule pour un gaz parfait : $\delta Q = nc_v dT + P dV$

$$\delta Q = nc_p dT - V dP$$

Il faut comparer $\left(\frac{\partial(nc_v)}{\partial V} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ ou $\left(\frac{\partial(nc_p)}{\partial P} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\left(\frac{\partial(nc_v)}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial(nc_v)}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial(nc_p)}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial(nc_p)}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Donc la chaleur Q n'est pas une différentielle totale exacte et Q n'est pas une fonction d'état.

a) Expressions de μ (chaleur de dilatation isobare) et λ (chaleur d'augmentation de pression isochore) :

$$\delta Q = \mu dV + \lambda dP = nc_p dT + h dP = nc_p \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \right] + h dP$$

$$= nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left[nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + h \right] dP$$

par identification on trouve: $\mu = nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ et $\lambda = nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V + h$

$$\delta Q = \mu dV + \lambda dP = nc_v dT + \ell dV = nc_v \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \right] + \ell dV$$

$$= \left[nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + \ell \right] dV + nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$$

par identification on trouve: $\mu = nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P + \ell$ et $\lambda = nc_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$

2) Transformations isochores et isobares

Une transformation isochore se fait à volume constant $\Rightarrow dV = 0$

La relation (1) devient donc : $\delta Q = nc_v dT \Rightarrow Q_v = \int_{T_1}^{T_2} nc_v dT$

$$\Rightarrow \boxed{Q_v = nc_v(T_2 - T_1) = nc_v \Delta T}$$

Q_v est la quantité de chaleur échangée à volume constant entre le système et le milieu extérieur.

Une transformation isobare se fait à pression constante $\Rightarrow dP = 0$

(2) devient donc : $\delta Q = nc_p dT \Rightarrow Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nc_p dT$

$$\Rightarrow \boxed{Q_p = nc_p(T_2 - T_1) = nc_p \Delta T}$$

Q_p est la quantité de chaleur échangée à pression constante entre le système et le milieu extérieur.

3) Changement d'état physique d'un corps pur

- Transformation endothermique : Le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur sous forme de chaleur $Q > 0$
- Transformation exothermique : Le système cède de l'énergie au milieu extérieur sous forme de chaleur $Q < 0$

Soit les transformations suivantes :

Solide $\xrightleftharpoons[(2)]{(1)}$ Liquide (1) fusion : endothermique (2) cristallisation : exothermique

Liquide $\xrightleftharpoons[(2)]{(1)}$ Vapeur (1) vaporisation : endothermique (2) liquéfaction : exothermique

Solide $\xrightleftharpoons[(2)]{(1)}$ Vapeur (1) sublimation : endothermique (2) condensation : exothermique

Ces changements d'état se font sous une pression P donnée à température T constante avec échange de chaleur avec le milieu extérieur.

$$Q_p = n L$$

n : nombre de moles

L : chaleur latente molaire, elle est fonction de T et P

L_f : Chaleur latente de fusion

L_v : Chaleur latente de vaporisation

$$L_f \ll L_v$$

Elles représentent l'énergie nécessaire pour vaincre les forces de cohésion et fournir le travail de dilatation.

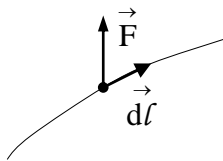
4) Convention de signe

La référence est le système S .

L'énergie (Q ou W) est > 0 lorsqu'elle est reçue par le système S .

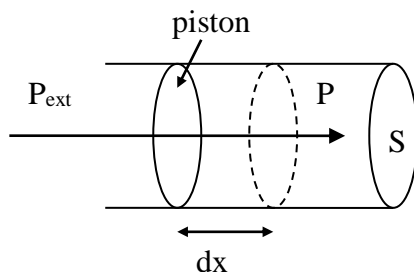
L'énergie (Q ou W) est < 0 lorsqu'elle est perdue par le système S .

III – Travail



Par définition $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l}$

1) Travail des forces de pression



La pression extérieure P_{ext} exerce une force F perpendiculaire à la surface S .

$$F = P_{\text{ext}} \cdot S$$

- Si le piston est immobile alors $P = P_{\text{ext}}$

- Si $P_{\text{ext}} = P \pm \varepsilon$, le piston se déplace de $dx \Rightarrow \delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = F \cdot dx = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx$

Or $S \cdot dx = -dV$ variation du volume

Si $dx > 0$ alors $dV < 0$

D'où $\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

- Si la transformation est réversible alors ε est petit et $P \approx P_{\text{ext}}$

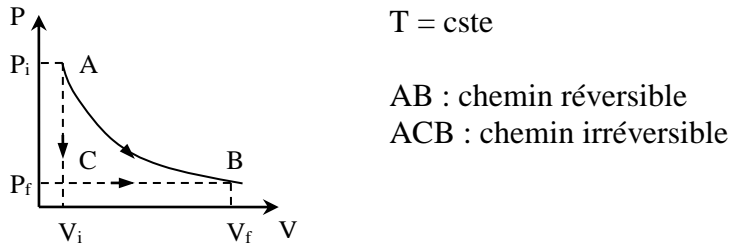
$$\delta W = -P.dV \quad \text{d'où} \quad W = \int_1^2 -PdV \quad \text{avec } P = f(V)$$

- Si la transformation est irréversible

$$\delta W = -P_{\text{ext}}.dV \quad \text{d'où} \quad W = -P_{\text{ext}} \int_1^2 dV \quad \text{avec } P_{\text{ext}} = \text{cste}$$

Remarque : Le travail W est comme la chaleur Q , il n'est pas une fonction d'état.

En effet, supposons une détente isotherme d'un gaz parfait :



- Chemin réversible : $W_{\text{rév}} = \int_i^f -PdV = \int_i^f -\frac{nRT}{V}dV = -nRTLn \frac{V_f}{V_i}$

- Chemin irréversible : $W_{\text{irrév}} = W_{AC} + W_{CB} = \int_A^C -PdV + \int_C^B -PdV = 0 - P_f \int_i^f dV = -P_f(V_f - V_i)$

On voit donc que $W_{\text{irrév}} \neq W_{\text{rév}}$

Exemple : supposons une mole d'un gaz parfait à $T = 273 \text{ K}$, $V_2 = 2V_1$ et $P_2 = 1 \text{ atm}$

$$W_{\text{rév}} = -nRTLn \frac{V_f}{V_i} = -nRTLn 2 = -1573,25 \text{ J}$$

$$W_{\text{irrév}} = -P_f(V_f - V_i) = -\frac{nRT}{2V_1}(2V_1 - V_1) = -\frac{nRT}{2} = -1134,86 \text{ J}$$

La valeur absolue du travail que peut fournir un système est maximale lorsque la transformation se produit de manière réversible, au contraire si le système reçoit du travail, la valeur absolue de ce travail est minimale lorsque l'évolution est irréversible.

Avec les conventions de signe déjà adoptées, cet énoncé peut se résumer par l'inégalité algébrique :

$W_{\text{irrév}} > W_{\text{rév}}$

Lorsque le système fournit du travail, ces deux valeurs sont négatives et on a bien :

$$|W_{\text{rév}}| > |W_{\text{irrév}}|$$

Dans le cas contraire elles sont positives donc :

$$|W_{\text{irrév}}| > |W_{\text{rév}}|$$

CHAPITRE III

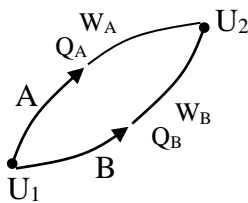
Premier principe de la thermodynamique

Principe de conservation de l'énergie

I – Enoncés

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état appelé énergie interne noté U (variable extensive).

Dans toute transformation subie par ce système, la somme algébrique de Q et W échangés avec le milieu extérieur est égale à la variation d'énergie interne du système.



Transformation finie

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B$$

d'où: $\Delta U = Q + W$

U_2 et U_1 ne sont pas forcément connues

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

- La variation d'énergie interne ΔU d'un système fermé ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système (U est une fonction d'état)

$$\Rightarrow \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

- Pour toute transformation fermée (cyclique), la somme algébrique de Q et W échangée entre le milieu extérieur et un système fermé est nulle.

$$\Delta U = \sum Q + \sum W = 0$$

- L'énergie interne d'un système isolé est constante, sa variation ΔU est nulle.

II – Transformations isochores

Pour une transformation réversible :

$$dU = \delta Q + \delta W = n c_v dT + \ell dV - P dV = n c_v dT + (\ell - P) dV$$

U est fonction d'état, donc dU est différentielle totale exacte $\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

D'où par identification on a : $n c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $(\ell - P) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

Si la transformation est isochore $\Rightarrow dV = 0$ d'où $dU = n c_v dT$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n c_v (T_2 - T_1) = n c_v \Delta T = Q_V$$

À volume constant : $\Delta U = Q_V$

III – Transformations isobares – Enthalpie

Pour une transformation réversible à pression P constante :

$$dU = \delta Q + \delta W = n c_p dT - P dV \Rightarrow n c_p dT = dU + P dV = dU + d(PV) = d(U + PV)$$

On donne : $H = U + PV$ Enthalpie : fonction d'état et grandeur extensive

$$dH = n c_p dT \Rightarrow \int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT \quad \text{d'où} \quad \Delta H = n c_p (T_2 - T_1) = n c_p \Delta T = Q_P$$

À pression constante : $\Delta H = Q_P$

Pour une transformation réversible à pression P quelconque :

$$H = U + PV \quad \text{est une fonction d'état} \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = \delta Q + \delta W + PdV + VdP = n c_p dT + h dP - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = n c_p dT + (h + V)dP$$

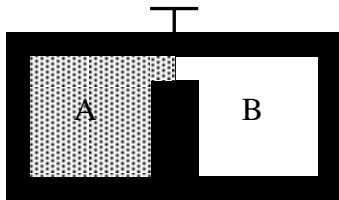
par identification on a : $n c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ et $(h + V) = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$

Pour tout système fermé, la quantité de chaleur Q échangée à volume constant est égale à la variation d'énergie interne ΔU .

À pression constante, elle est égale à la variation d'enthalpie ΔH du système.

IV – Cas des gaz parfaits

1) Expérience de Joule



L'enceinte A et B sont isolées adiabatiquement.

À l'origine, A contient une quantité de gaz et B est parfaitement vide.

Etat initial (robinet fermé) :	Enceinte A	Enceinte B
bilan	P, V_A , T	P = 0, V_B , T

Etat final (robinet ouvert) :	Enceinte A+B	
bilan	P', $V_A + V_B$, T	

Après détente, on constate que $T = \text{cste}$ $dT = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$

Pour le gaz :

$$\checkmark \quad dV > 0 \quad (V_A + V_B) > V_A$$

$$\checkmark \quad dT = 0$$

$$\checkmark \quad dU_{\text{syst}} = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 = (\ell - P)$$

d'où $\ell = P$

$$dU = \delta Q + \delta W = n c_v dT + PdV - PdV \Rightarrow dU = n c_v dT \quad \text{et} \quad \Delta U = n c_v \Delta T$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température quelque soient les transformations subies.

De même : $dH = dU + d(PV) = n c_v dT + d(nRT) = n c_v dT + nR dT = n(c_v + R) dT = n c_p dT$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température quelque soient les transformations subies.

$$\boxed{dH = n c_p dT} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta H = n c_p \Delta T}$$

$$H \text{ est fonction d'état} \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = (h + V) = 0$$

$$\text{D'où : } \boxed{h = -V}$$

2) Applications à quelques transformations

a) Détente (ou compression) isotherme d'un gaz parfait :

$$\text{état (1) } [P_1, V_1, T] \xrightarrow{T=\text{cste}} \text{état (2) } [P_2, V_2, T]$$

Transformation réversible :

$$\begin{aligned} \checkmark \quad T = \text{cste} &\Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \\ \checkmark \quad \text{à chaque instant } P &= \frac{nRT}{V} = P_{\text{ext}} \\ \checkmark \quad dU = 0 &\Rightarrow \delta W = -\delta Q = -PdV = -nRT \frac{dV}{V} \\ &\Rightarrow W = -Q = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ W < 0 \quad \text{si } V_2 > V_1 &\Rightarrow \text{détente} \\ W > 0 \quad \text{si } V_2 < V_1 &\Rightarrow \text{compression} \end{aligned}$$

Transformation irréversible :

$$\begin{aligned} \checkmark \quad T = \text{cste} &\Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \\ \checkmark \quad \text{à la fin de la détente } P_{\text{ext}} &= P_2 \\ \checkmark \quad dU = 0 &\Rightarrow \delta W = -\delta Q = -P_2 dV \\ &\Rightarrow W = -Q = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

b) Détente (ou compression) adiabatique d'un gaz parfait :

$$\text{état (1) } [P_1, V_1, T_1] \xrightarrow{Q=0} \text{état (2) } [P_2, V_2, T_2]$$

Transformation réversible :

$$\begin{aligned} \checkmark \quad \delta Q = 0 &\Rightarrow Q = 0 \\ \checkmark \quad \text{à chaque instant } P &= \frac{nRT}{V} = P_{\text{ext}} \end{aligned}$$

$$\checkmark \quad dU = \delta Q + \delta W = \delta W = nc_v dT = -PdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow c_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} = -(c_p - c_v) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

en posant : $\boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_v}} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}} \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}$$

$$\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \Rightarrow P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma} \Rightarrow$$

$$\boxed{PV^{\gamma} = \text{cste}}$$

Equation d'état d'une transformation adiabatique réversible.

En posant : $K = PV^{\gamma}$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{V_1}^{V_2} K \frac{dV}{V^{\gamma}} = \frac{1}{\gamma-1} \left[\frac{K}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$K = PV^{\gamma} \Rightarrow W = \frac{1}{\gamma-1} \left[\frac{PV^{\gamma}}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{1}{\gamma-1} [PV]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{W = \frac{1}{\gamma-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)} \quad \text{ou} \quad \boxed{W = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = nc_v (T_2 - T_1)}$$

Transformation irréversible :

$$\checkmark \quad \delta Q = 0 \Rightarrow Q = 0$$

$$\checkmark \quad P_{\text{ext}} = P_2$$

$$\checkmark \quad dU = nc_v dT = \delta W = -P_2 dV$$

$$\Rightarrow \Delta U = nc_v \int_{T_1}^{T_2} dT = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = nc_v (T_2 - T_1) = W = -P_2 (V_2 - V_1)$$

CHAPITRE IV

Thermochimie

I – Chaleur de réaction

Soit la réaction complète : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La chaleur de cette réaction à la température T est l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur, lorsque les réactifs A et B ont réagi dans les conditions stoechiométriques pour donner les produits C et D (A, B, C et D étant à la même température).

Le système $aA+bB$ subit une transformation pour donner $cC+dD$.

Le premier principe de la thermodynamique nous donne :

Réaction à volume constant : $Q_V = \Delta U$

Réaction à pression constante : $Q_P = \Delta H$

La quantité de chaleur Q dépend :

- des coefficients stoechiométriques a, b, c, ...

Exemple : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O (liq)$ $Q_P = -68 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O (liq)$ $Q_P = -136 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

- de l'état physique des produits :

Exemple : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O (liq)$ $Q_P = -68 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O (gaz)$ $Q_P = -58 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

- de la température :

Q en général varie avec la température T

D'autre part Q est mesurée pour A, B, C et D à la même température T, même si la réaction est très endo ou exothermique.

II – Etat standard

On voit donc qu'il est nécessaire de définir l'état physique des constituants et les conditions opératoires, d'où l'état standard.

L'état standard d'un corps pur est l'état physique le plus stable sous la pression standard $P = 1 \text{ atm}$ et à la température T.

Exemple : à 298 K, l'état standard pour H_2O est le liquide et pour le carbone est le graphite.

Le symbole de la grandeur thermodynamique considérée sera alors affecté d'un exposant ° :

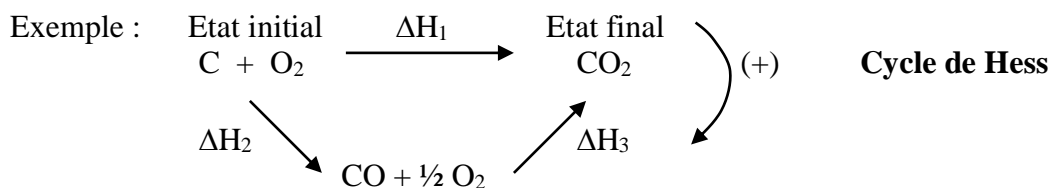
ΔU°_{298K} : variation d'énergie interne standard à 298 K

ΔH°_T : variation d'enthalpie standard à la température T(K)

Les tables thermodynamiques donnent les valeurs standard à 298 K.

III – Loi de Hess

La chaleur de réaction est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires.



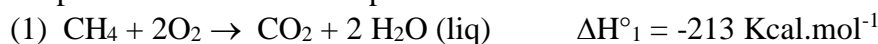
À pression et température constantes : $\Delta H_1 - \Delta H_3 - \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

A volume et température constantes : $\Delta U_1 = \Delta U_2 + \Delta U_3$

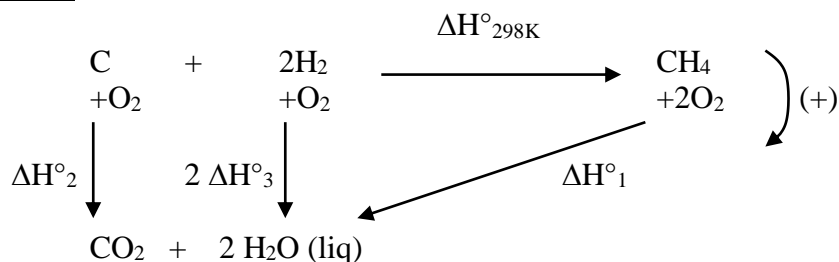
Intérêt : calcul des chaleurs des réactions lentes, dangereuses ou calculs thermodynamiques.

Exemple : On cherche à calculer ΔH°_{298K} de la réaction suivante : $C_{\text{graphite}} + 2H_2 \rightarrow CH_4$

On peut connaître les enthalpies de combustion :



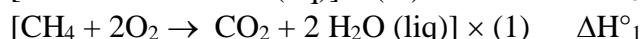
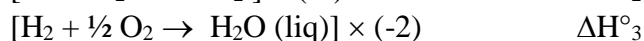
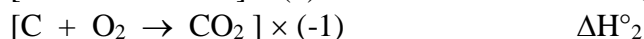
1ère méthode:



$$\text{Cycle de HESS} \Rightarrow \Delta H^\circ_{298K} + \Delta H^\circ_1 - 2 \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_2 = 0$$

$$\text{d'où } \Delta H^\circ_{298K} = -\Delta H^\circ_1 + 2 \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_2 = -17 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

2ème méthode:

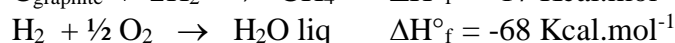
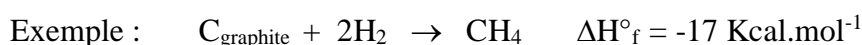


$$0 = 0 + \Delta H^\circ_{298K} - \Delta H^\circ_2 - 2 \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_1$$

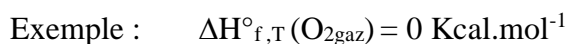
$$\text{d'où } \Delta H^\circ_{298K} = -\Delta H^\circ_1 + 2 \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_2$$

IV – Enthalpie standard de formation des composés

C'est l'enthalpie de réaction de formation d'une mole d'un composé à partir des corps simples constitutifs pris dans leur état standard.

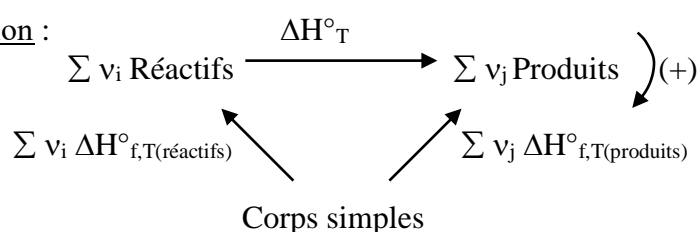


Il résulte de cette définition que, par convention, l'enthalpie standard de formation des éléments ou des corps simples sous leur forme la plus stable est nulle à toute température T.



Car cela correspond à la réaction $O_{2\text{gaz}} \rightarrow O_{2\text{gaz}}$ et non pas à la réaction $2 O_{\text{gaz}} \rightarrow O_{2\text{gaz}}$

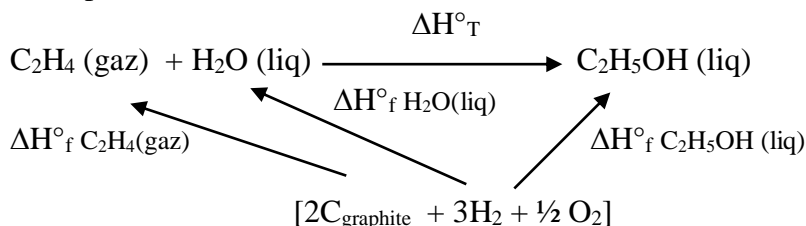
Calcul de l'enthalpie standard de réaction :



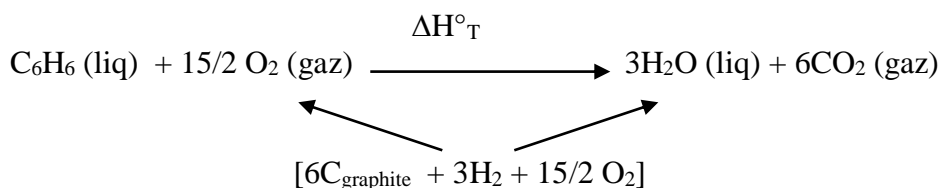
D'où :
$$\Delta H^\circ_T = \sum v_j \Delta H^\circ_{f,T}(\text{produits}) - \sum v_i \Delta H^\circ_{f,T}(\text{réactifs})$$

L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs.

Exemples :



$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_f \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{liq}) - [\Delta H^\circ_f \text{C}_2\text{H}_4(\text{gaz}) + \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{liq})]$$



$$\Delta H^\circ_T = 3\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) + 6\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{gaz}) - \Delta H^\circ_f \text{C}_6\text{H}_6(\text{liq})$$

V – Relation entre ΔH et ΔU ou Q_P et Q_V

La mesure d'une enthalpie de réaction peut permettre de déterminer la variation d'énergie interne relative à cette transformation et inversement, le calcul de la variation d'énergie interne d'un système, pour une transformation donnée, peut permettre d'atteindre le ΔH correspondant. Pour cela il faut déterminer les relations existant entre ces différentes grandeurs.

D'après la définition de l'enthalpie : $H = U + PV$

On peut écrire : $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ ou $Q_P = Q_V + \Delta(PV)$

Il n'y a variation notable de volume que s'il y a variation du nombre de moles de gaz. Si les gaz sont parfaits on peut écrire :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(n_{\text{gaz}}RT)$$

$$Q_P = Q_V + \Delta(n_{\text{gaz}}RT)$$

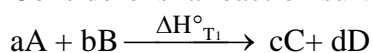
- Si le système fermé subit une transformation isotherme, sans changement de phase ni réaction chimique faisant varier le nombre de moles de gaz, on a : $\Delta H = \Delta U$
- Si la transformation est simplement isotherme et s'opère avec variation du nombre de moles de gaz, on a : $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gaz}}$
- Si le système est fermé et sans changement de phase ni réaction chimique, on a : $\Delta H = \Delta U + n_{\text{gaz}} R\Delta T$

VI – Influence de la température sur les enthalpies de réaction

Loi de Kirchhoff

Connaissant la variation d'enthalpie pour une réaction à température donnée, on peut avoir besoin de connaître le ΔH de cette même réaction à une autre température.

Considérons la réaction suivante à température T_1 et à pression P constante :



En connaissant $\Delta H^\circ_{T_1}$, cherchons alors à calculer $\Delta H^\circ_{T_2}$?

On a toujours : $\Delta H^\circ_{\text{réact}} = \sum_j \nu_j (\Delta H^\circ_f)_{\text{produit } j} - \sum_i \nu_i (\Delta H^\circ_f)_{\text{réactif } i} = f(T)$

Soit : $\Delta H^\circ_{\text{réact}} = d\Delta H^\circ_f(D) + c\Delta H^\circ_f(C) - a\Delta H^\circ_f(A) - b\Delta H^\circ_f(B)$

On sait par ailleurs que : $c_{p_i} = \left(\frac{\partial \Delta H^\circ_i}{\partial T} \right)_p$

En combinant ces relations, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T}(\Delta H^\circ_{\text{réact}}) &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_j \nu_j (\Delta H^\circ_f)_{\text{produit } j} - \sum_i \nu_i (\Delta H^\circ_f)_{\text{réactif } i} \right] \\ &= \sum_j \nu_j (c_p)_{\text{produit } j} - \sum_i \nu_i (c_p)_{\text{réactif } i} \\ &= \Delta C_p \end{aligned}$$

avec : $\Delta C_p = d c_p(D) + c c_p(C) - a c_p(A) - b c_p(B)$

soit, en intégrant : $\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H^\circ)_T = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

On a : $\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ **Loi de Kirchhoff**

De même : $\Delta U^\circ_{T_2} = \Delta U^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT$

Attention : Dans le cas où des changements de phases interviennent dans l'intervalle de température (T_1, T_2), cette loi n'est plus valable, il faudra construire un cycle faisant apparaître les changements de phases.

Exercice :

Calcul de la chaleur de cristallisation d'une mole d'eau surfondue à $T < 273 \text{ K}$ sous la pression $P = 1 \text{ atm}$.

Données : $\Delta H^\circ_{273\text{K}} = -1440 \text{ cal.mol}^{-1}$
 $c_p(\text{H}_2\text{O liquide}) = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $c_p(\text{H}_2\text{O solide}) = 0,5 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

à $T = 273 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$ $\text{H}_2\text{O (liquide)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_{273\text{K}}} \text{H}_2\text{O (glace)}$

à $T < 273 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$ $\text{H}_2\text{O (liquide)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_T} \text{H}_2\text{O (glace)}$ (Transformation irréversible spontanée)
surfusion (H₂O liquide est en équilibre instable)

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{273} + \int_{273}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H^\circ_T = -1440 + \int_{273}^T (9 - 18) dT = -1440 - 9(T - 273) = 1017 - 9T$$

AN : à $T = 263 \text{ K}$ $\Delta H^\circ_{263\text{K}} = -1350 \text{ cal.mol}^{-1}$

VII – Influence de la pression sur les enthalpies de réaction

On a vu que pour un système : $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = (h + V) \longrightarrow \begin{cases} \text{petit pour liquide ou solide} \\ = 0 \text{ pour gaz parfait} \end{cases}$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial P}\right)_T \cong 0$$

Les enthalpies de réaction ne varient pas ou très peu avec la pression P d'où : $\Delta H^\circ_T \cong \Delta H_T$

VIII – Applications

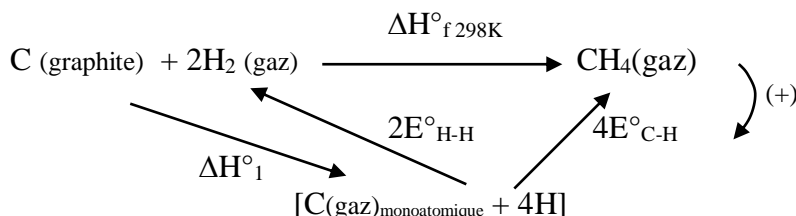
1) Energie de liaison et de dissociation

- l'énergie de liaison est définie comme étant l'énergie libérée lors de la formation d'un produit gazeux dans les conditions standards à partir d'atomes eux-mêmes pris à l'état gazeux et supposés au départ éloignés à l'infini les uns des autres. Cette énergie est toujours négative

- L'énergie de dissociation est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre cette liaison dans une réaction de dissociation. Les réactifs et les produits sont pris à l'état gazeux. Cette énergie est toujours positive.

Exemple : Calcul de l'énergie de liaison C-H

à P = 1 atm et T = 298 K



ΔH°_1 : énergie de sublimation de C (graphite) = 171 kcal.mol⁻¹

$E^\circ_{\text{H-H}}$: énergie de liaison de l'hydrogène = -103 kcal.mol⁻¹

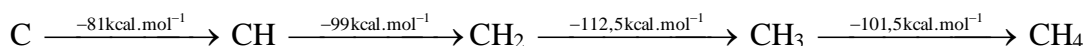
$E^\circ_{\text{C-H}}$: énergie de liaison C-H ?

On a déjà vu que $\Delta H^\circ_{f\ 298K} = -17 \text{ kcal.mol}^{-1}$

$$\Delta H^\circ_{f\ 298K} - 4E^\circ_{\text{C-H}} + 2E^\circ_{\text{H-H}} - \Delta H^\circ_1 = 0$$

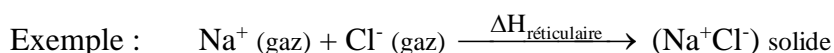
$$\Rightarrow E^\circ_{\text{C-H}} = \frac{\Delta H^\circ_{f\ 298K} + 2E^\circ_{\text{H-H}} - \Delta H^\circ_1}{4} = -98,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Remarque : il s'agit en réalité, d'une énergie moyenne.



2) Energie réticulaire

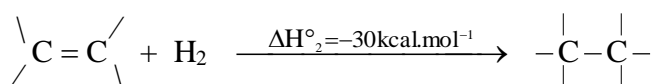
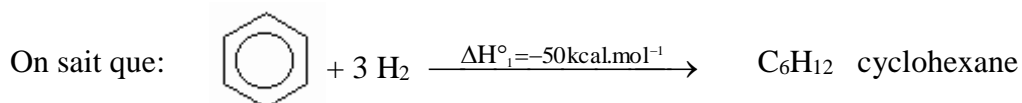
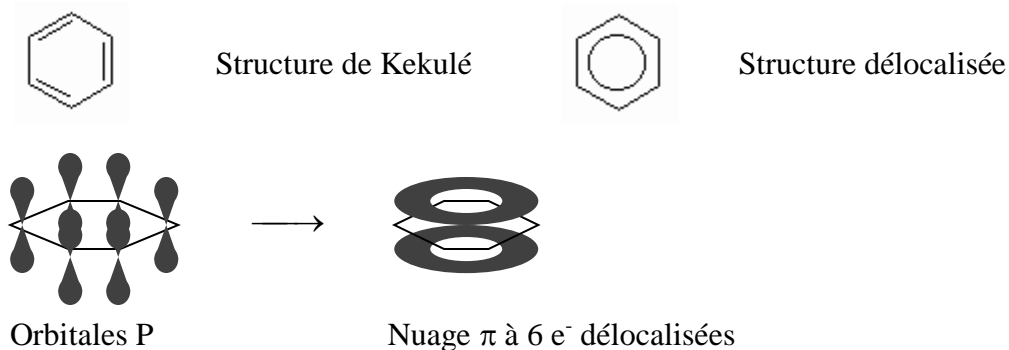
C'est l'énergie mise en jeu lors de la cristallisation d'un solide à partir des constituants pris à l'état d'ions gazeux s'approchant depuis l'infini pour former le cristal. Cette énergie est toujours négative.



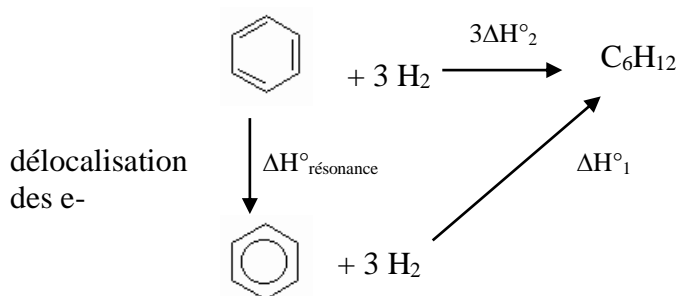
3) Energie de résonance

La résonance d'une formule chimique résulte de la délocalisation de certains électrons assurant la liaison.

Exemple : la molécule du benzène C_6H_6



Calcul de l'énergie de résonance :



$\Delta H^\circ_{\text{résonance}} = 3\Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1 = -90 + 50 = -40 \text{ kcal.mol}^{-1} < 0$ cette valeur est négative.
La structure délocalisée est plus stable que la structure localisée (diminution de l'énergie totale).

CHAPITRE V

Le second principe et ses applications

C'est un principe d'évolution

I – Notion d'entropie – second principe

1) Notion d'entropie

D'une façon générale, un état microscopique donné, défini par P, V, T, n, \dots peut être obtenu à l'échelle microscopique de différentes façons. Le nombre de possibilités mettant en jeu la position et la vitesse de chaque particule compatibles avec l'état macroscopique considéré s'appelle le nombre de complexions Ω . Il peut être calculé à l'aide de la thermodynamique statistique : Plus $T \nearrow$ plus $\Omega \nearrow$ et plus $V \nearrow$ plus $\Omega \nearrow$.

Le nombre de complexions, peut dans certains cas, être relié à la notion de désordre. Plus le nombre d'états microscopiques possibles est grand, plus l'état macroscopique correspondant peut être considéré comme désordonné. On admettra que ce nombre de complexions Ω est relié à une grandeur physique macroscopique appelé entropie selon la relation de Boltzmann.

$$S = k \ln \Omega \quad \text{avec } k = R/N_A$$

k est la constante de Boltzmann

R est la constante des gaz parfaits

N_A est le nombre d'Avogadro

L'entropie ainsi définie, est une fonction d'état et variable extensive.

2) Second principe

La différentielle de S s'écrit : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$

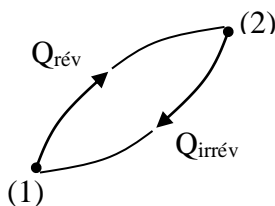
Pour tout système isolé qui évolue spontanément, l'entropie ne peut qu'augmenter, $\Delta S > 0$

$\delta Q_{\text{rév}}$: quantité élémentaire de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur de manière réversible.

T : température du système, elle peut être constante ou variable.

a) Variation d'entropie associée aux échanges de chaleur :

➤ transformation quelconque réversible :



Si on prend le chemin de (1) vers (2)

$$\int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \Delta S = S_2 - S_1$$

➤ transformation quelconque irréversible :

$$dS \neq \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \quad \text{car} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \delta S_i = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow dS > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

δS_i : entropie créée par le système ou terme de source de création d'entropie

➤ transformation réversible pour un système isolé :

$$\delta Q_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{rév}} = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

➤ transformation irréversible pour un système isolé :

$$\delta Q_{\text{irr}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{irr}} = 0$$

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \Rightarrow dS > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$

b) Généralisation de la notion d'entropie au cas d'un système fermé :

Le second principe appliqué à un système isolé, nous dit que l'entropie ne peut que croître (contrairement au cas de l'énergie), il y a création de l'entropie. Dans le cas où le système n'est pas isolé mais fermé, il va donc falloir ajouter à ce terme de création d'entropie du système, un terme tenant compte des échanges d'entropie avec le milieu extérieur et dans ce cas on voit qu'il est possible à l'entropie du système de décroître : $dS_{\text{syst}} = \delta S_e + \delta S_i$

δS_e : entropie fournie par le milieu extérieur ou flux d'entropie

δS_i : entropie créée par le système ou terme de source de création d'entropie

- le terme δS_e peut être nul, positif ou négatif, un échange d'entropie pouvant se faire dans les deux sens. S_e et S_i ne sont pas des fonctions d'état.

- dS_{syst} peut être négative. Ce n'est pas cependant en contradiction avec le second principe qui nous dit que, pour un système isolé, l'entropie ne peut que croître : il y a création et non destruction de l'entropie. Ce qui doit être vérifié en permanence pour l'ensemble système + milieu extérieur, c'est : $dS > 0$

dS = entropie (positive ou négative) apporté au système + entropie (positive ou négative) apporté au milieu extérieur + entropie créée ≥ 0

$$dS = \delta S_{e \text{ syst}} + \delta S_{e \text{ ME}} + \delta S_i \geq 0 ; \text{ or } \delta S_{e \text{ syst}} = -\delta S_{e \text{ ME}} \Rightarrow \boxed{\delta S_i \geq 0}$$

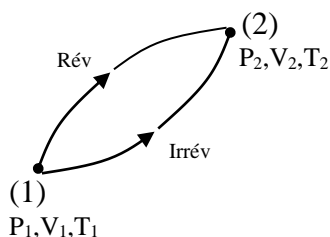
Comme l'entropie ne peut être détruite, il devient évident qu'au cours d'une transformation réversible, $\delta S_i = 0$. En effet s'il y avait eu, au cours d'une telle transformation, création d'entropie, cette dernière ne pouvant être détruite, on ne pourrait plus revenir à l'état initial :

$\delta S_i = 0$ est donc un nouveau critère de réversibilité

$\delta S_i > 0$ est un critère d'irréversibilité

II – Calcul de ΔS dans quelques cas

1) Cas du gaz parfait



S étant une fonction d'état, elle ne dépend donc pas du chemin suivi, on a donc : $\Delta S_{\text{rév}} = \Delta S_{\text{irr}} = \Delta S$

Si on choisit la voie réversible (1) vers (2) :

$$\delta Q_{\text{rév}} \begin{cases} = nc_v dT + PdV = nc_v dT + nRT \frac{dV}{V} \\ = nc_p dT - VdP = nc_p dT - nRT \frac{dP}{P} \end{cases}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \begin{cases} = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \\ = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \end{cases}$$

$$\Delta S \begin{cases} = \int_{T_1}^{T_2} nc_v \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} \\ = \int_{T_1}^{T_2} nc_p \frac{dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} nR \frac{dP}{P} \end{cases}$$

$$\Delta S \begin{cases} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \end{cases}$$

$$\text{à } V = \text{cste} \quad \Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \quad \text{si } T_2 > T_1$$

$$\text{à } P = \text{cste} \quad \Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \quad \text{si } T_2 > T_1$$

$$\text{à } T = \text{cste} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} > 0 \quad \text{si } V_2 > V_1 \text{ et } P_2 < P_1 \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$$

2) Cas d'un liquide ou d'un solide

$$\delta Q_{\text{rév}} = ncdT$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = nc \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nc \frac{dT}{T} > 0 \quad \text{si } T_2 > T_1$$

3) Changement d'état physique

On a par définition pour une transformation réversible à température et pression constante :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{rév}} = \frac{\Delta H_T}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_T}{T} \quad \text{pour un changement d'état}$$

avec $\Delta H_T = \Delta n_i L_{P,T}$ ou $\Delta H_T = \Delta m_i L_{P,T}$

Δn_i : variation de nombre de moles

Δm_i : variation massique pour les composés sous différentes variétés allotropiques

$L_{P,T}$: chaleur latente molaire ou massique de changement de phase

III – Interprétation moléculaire de l'entropie

On aura remarqué dans les cas précédents, que l'entropie d'un système s'accroît quand le désordre augmente.

$$\Delta S > 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Pour un échauffement, } T_2 > T_1 \\ \text{Pour une dilatation, } V_2 > V_1 \\ \text{Pour une } \left\{ \begin{array}{l} \text{fusion} \\ \text{ébullition} \end{array} \right. \quad \Delta H_T > 0 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow S_2 > S_1 \text{ si l'état (2) est plus désordonné que l'état (1)}$$

Pour pouvoir utiliser les résultats déjà énoncés, il faut préciser le concept de l'entropie, qui comme les autres grandeurs thermodynamiques n'a été définie qu'à une constante près, puisque l'on n'a défini qu'une différence d'entropie ΔS . contrairement aux autres grandeurs, on peut préciser la valeur de cette constante dans le cas de l'entropie, c'est l'objet du troisième principe.

CHAPITRE VI

Le troisième principe

I – Troisième principe – Entropie absolue

On va se donner une origine pour l'entropie S .

Si $T = 0 \text{ K}$, alors l'entropie standard des corps purs parfaitement cristallisés est nulle.

En effet, à $T = 0 \text{ K}$, l'agitation thermique n'existe pas et l'ordre peut être considéré comme parfait.

$$S^{\circ}_{0\text{K}} = 0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\text{On a donc : } \Delta S^{\circ} = S^{\circ}_{\text{T}} - S^{\circ}_{0\text{K}} = S^{\circ}_{\text{T}}$$

L'entropie S°_{T} va dépendre de l'état physique du composé, du numéro atomique, du nombre d'atomes, de la structure des molécules et de la température.

1) Influence de l'état physique du composé

Considérons l'eau solide ou liquide à 273 K . On a pour un cristal parfait de glace à 0 K : $S^{\circ}_0 = 0$

Pour la glace à 273 K , en supposant C_p constante, on a :

$$S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O})_{\text{sol}} = \int_{\varepsilon}^{273} C_{p_{\text{glace}}} \frac{dT}{T} = 41,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Avec la supposition faite, cette intégrale est divergente entre 0 et 273 K . Le problème des basses températures (supraconductivité, phénomène quantique) dépasse le cadre de ce cours. On supposera ε suffisamment faible pour que $S^{\circ}_{\varepsilon} \approx 0$ et suffisamment grand pour que le problème de la divergence de cette intégrale soit évacué.

Pour l'eau liquide à 273 K :

$$S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} = S^{\circ}_{273}(\text{H}_2\text{O})_{\text{sol}} + \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}}}{273} = 63,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Cet accroissement d'entropie reflète l'accroissement du désordre des molécules d'eau au moment de la fusion.

$$S^{\circ}_{\text{T}} = \underbrace{\sum \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}}_{\text{Terme d'échauffement}} + \underbrace{\sum \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{T}}}{T}}_{\text{Terme de Changement d'état}}$$

2) Influence du numéro atomique

comparons les entropies standards absolues d'une mole de méthane et d'une mole de tétrachlorure de carbone (qui est un méthane substitué par quatre atomes de chlore).

$$\text{à } 298 \text{ K : } S^{\circ}(\text{CCl}_4)_{\text{gaz}} = 309,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$S^{\circ}(\text{CH}_4)_{\text{gaz}} = 183,92 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

La masse des atomes de chlore étant très supérieure à celle des atomes d'hydrogène, l'énergie de vibration et de rotation de la molécule CCl_4 est très supérieure à celle de CH_4 . Il en résulte, ces énergies étant quantifiées, que le nombre de niveaux (d'état d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle) est très supérieur dans le cas de CCl_4 . Le nombre de complexions Ω augmente avec la masse d'une molécule et donc S° croît.

3) Influence du nombre d'atomes

Comparons H_2O et H_2

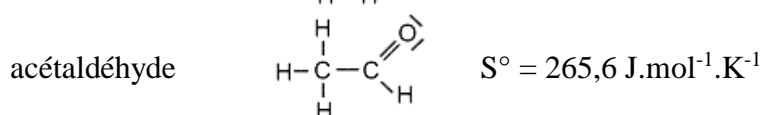
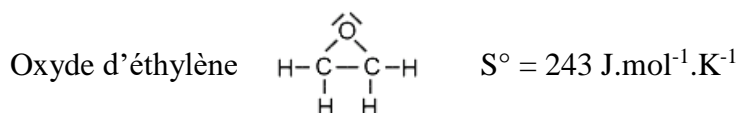
à 298 K : $S^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{gaz}} = 188,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$S^\circ(\text{H}_2)_{\text{gaz}} = 130,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Là aussi, le fait d'avoir une liaison de plus augmente les possibilités de vibration et de rotation des molécules, donc S augmente.

4) Influence de la structure

Considérons à 298 K les deux isomères $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ à l'état gazeux :



On sait que la liaison simple autorise une rotation du groupement carboné, le cycle empêche toute rotation : l'entropie S° de la molécule cyclique est plus faible.

II – Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique

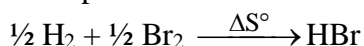
à $T = \text{cste}$ et $P = \text{cste}$ $a\text{A} + b\text{B} \xrightarrow{\Delta S^\circ_T} c\text{C} + d\text{D}$

$$\Delta S^\circ_T = \sum v_j S^\circ_j - \sum v_i S^\circ_i$$

L'entropie d'une réaction chimique est égale à la somme des entropies absolues des produits diminuée de la somme des entropies absolues des réactifs.

Exemple :

Entropie standard de formation de HBr



$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{HBr}} - \left(\frac{1}{2} S^\circ_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} S^\circ_{\text{H}_2} \right) = 47,4 - \left(\frac{1}{2} \times 58,6 + \frac{1}{2} \times 31,2 \right) = 2,5 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Les tables thermodynamiques donnent les entropies absolues et non pas les entropies de formation.

III – Variation S et de ΔS avec la température

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T} dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{avec } C_v = nc_v \\ = C_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad \text{avec } C_p = nc_p \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \quad \text{à } V = \text{cste, on a} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}$$

$$\Rightarrow \quad \text{à } P = \text{cste, on a} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}$$

Pour une réaction chimique, on applique la loi de Kirchhoff :

$$\Rightarrow \text{à } V = \text{cste, on a } \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta C_v}{T}$$

$$\Rightarrow \text{à } P = \text{cste, on a } \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta C_p}{T}$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \frac{dT}{T} \quad \text{à volume constant, avec } \Delta C_v = \sum_j \nu_j (C_v)_{\text{produit } j} - \sum_i \nu_i (C_v)_{\text{réactif } i}$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad \text{à pression constante, avec } \Delta C_p = \sum_j \nu_j (C_p)_{\text{produit } j} - \sum_i \nu_i (C_p)_{\text{réactif } i}$$

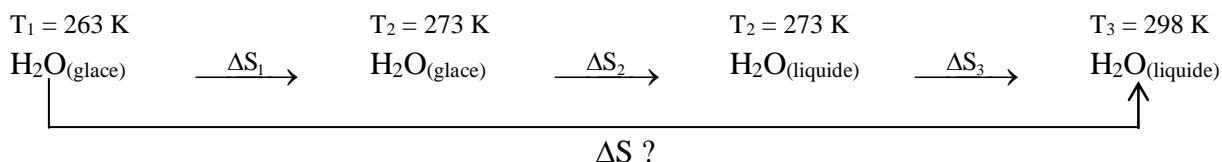
Exercice 1 :

Calcul de ΔS lors du passage d'une mole de glace à -10°C à une mole d'eau à 25°C sous la pression atmosphérique.

$$\Delta H_f = 1440 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{glace}) = 9 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$c_p(\text{eau}) = 18 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



S est une fonction d'état $\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

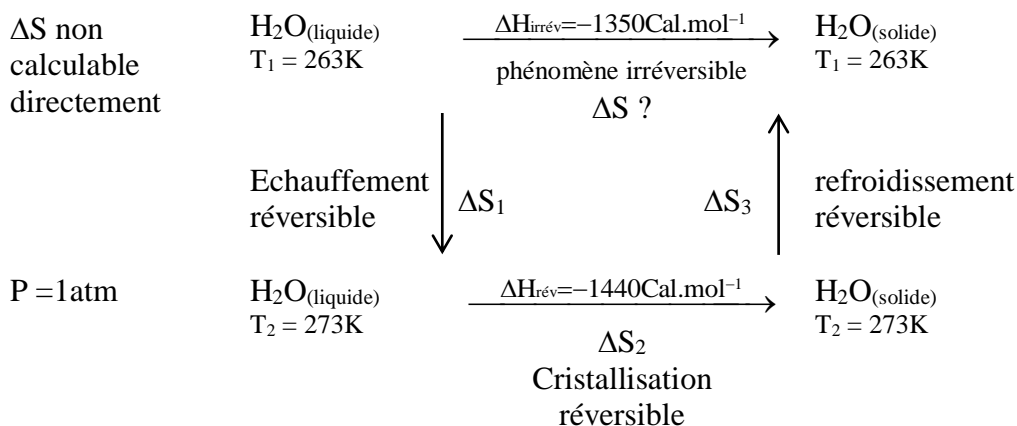
On supposera le phénomène réversible

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} c_{p(\text{glace})} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_2}^{T_3} c_{p(\text{eau})} \frac{dT}{T} = c_{p(\text{glace})} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + c_{p(\text{eau})} \ln \frac{T_3}{T_2} \\ &= 9 \times \ln \frac{273}{263} + \frac{1440}{273} + 18 \times \ln \frac{298}{273} \\ &= 7,17 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} > 0 \quad \text{augmentation du désordre} \end{aligned}$$

Exercice 2 :

Calcul de ΔS lors de la cristallisation spontanée d'une mole d'eau surfondue en isotherme à -10°C .

ΔS non calculable directement



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_{p(\text{eau})} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{rév}}}{T} + \int_{T_2}^{T_1} c_{p(\text{glace})} \frac{dT}{T} = c_{p(\text{eau})} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_{\text{rév}}}{T} + c_{p(\text{glace})} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S = 18 \times \ln \frac{273}{263} - \frac{1440}{273} + 9 \times \ln \frac{263}{273} = -4,94 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Remarque :

$\Delta S < 0 \Rightarrow$ augmentation de l'ordre

$$-4,94 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = \Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} > \int \frac{\delta Q_{\text{irév}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{irév}}}{T} = -\frac{1350}{263} = -5,13 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

CHAPITRE VII

Enthalpie libre – Energie libre

L'application des critères de spontanéité :

$\Delta H < T\Delta S$ (réaction à pression constante)

$\Delta U < T\Delta S$ (réaction à volume constant)

conduit à définir deux nouvelles fonctions d'état : enthalpie libre et énergie libre

I – Définitions

A pression constante, le critère de spontanéité d'une réaction, peut s'écrire : $\Delta H - T\Delta S < 0$

Pour simplifier, on peut poser : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

G étant une fonction d'état homogène à une énergie, appelée enthalpie libre, le critère de spontanéité à pression constante devient : $\Delta G < 0$

et peut s'énoncer ainsi :

Pour qu'une transformation à pression constante survienne spontanément, il est nécessaire que la variation d'enthalpie libre qui lui est associée soit négative.

Une réaction qui obéit à ce critère est dite exergonique. Dans le cas contraire elle est endergonique.

Le critère de spontanéité à volume constant : $\Delta U - T\Delta S < 0$

Conduit à poser : $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

F étant une fonction d'état homogène à une énergie, appelé énergie libre. Pour une réaction exergonique, on a obligatoirement : $\Delta F < 0$

Pour qu'une réaction à volume constant survienne spontanément, il est nécessaire que la variation d'énergie libre qui lui est associée soit négative.

II – Sens physique de l'enthalpie libre

La variation d'enthalpie libre pour une réaction à pression constante : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

peut s'écrire $\Delta G = Q_{\text{irrév}} - Q_{\text{rév}}$, puisque $\Delta H = Q_{\text{irrév}}$ et $T\Delta S = Q_{\text{rév}}$

Cette variation est donc égale à la chaleur de la réaction diminuée de la chaleur obligatoirement échangée par suite des différences de désordre entre l'état initial et l'état final. Elle représente donc la part de la chaleur de la réaction disponible et pouvant être éventuellement transformée en travail.

Le critère de spontanéité à pression constante : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

implique que :

a) Pour qu'une réaction exothermique ($\Delta H < 0$), si la variation d'entropie est positive, la réaction est forcément exergonique, si la variation d'entropie est négative, la réaction ne peut se produire que si : $|\Delta H| > T|\Delta S|$

En général le terme $T|\Delta S|$ est faible et ne devient important que si la température est élevée.

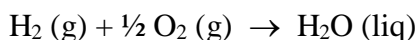
c) Pour qu'une réaction endothermique ($\Delta H > 0$) soit exergonique, il est nécessaire que la variation d'entropie soit positive et telle que $\Delta H < T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG
< 0 réaction exothermique	$\begin{cases} > 0 \\ < 0 \end{cases} \begin{cases} \Delta H > T \Delta S \\ \Delta H < T \Delta S \end{cases}$	< 0 réaction exergonique < 0 réaction exergonique > 0 réaction endergonique
> 0 réaction endothermique	$\begin{cases} > 0 \\ < 0 \end{cases} \begin{cases} \Delta H < T\Delta S \\ \Delta H > T\Delta S \end{cases}$	< 0 réaction exergonique > 0 réaction endergonique > 0 réaction endergonique

III – Enthalpie libre standard de formation

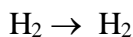
L'enthalpie libre standard de formation d'un composé ΔG_f° est défini comme étant la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction de formation de ce composé à partir de ses éléments, les produits et les réactifs étant pris dans l'état standard, à la température considérée.

Ainsi l'enthalpie libre standard de formation de l'eau à 298 K correspond à la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :



D'après cette définition, l'enthalpie libre standard de formation des éléments pris sous leur forme la plus stable est nulle.

En effet, l'enthalpie libre standard de formation de H_2 correspondrait au ΔG° de la réaction :



L'enthalpie libre standard de H^+ en solution aqueuse est nulle, puisque on a adopté les deux conventions : $\Delta H_f^\circ (\text{H}^+\text{aq}) = 0$ et $S^\circ (\text{H}^+\text{aq}) = 0$ et que $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S^\circ$

IV – Variation d'enthalpie libre standard d'une réaction chimique

L'enthalpie libre étant une fonction d'état, il est dès lors facile de calculer la variation d'enthalpie libre standard liée à une réaction chimique. La variation d'enthalpie libre standard d'une réaction est égale à la somme des enthalpies libres standards de formation des produits, diminuée de la somme des enthalpies libres standard de formation des réactifs à la température considérée :

$$\Delta G^\circ = \sum v_j \Delta G_f^\circ (\text{produits}) - \sum v_i \Delta G_f^\circ (\text{réactifs})$$

Il faut dans le calcul, tenir compte des coefficients stœchiométriques, l'enthalpie libre est une grandeur extensive.

Exemple : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$

$$\Delta G_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -219,70 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}) = -135,85 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{On a : } \Delta G^\circ = -2 \times 135,85 + 219,70 = -52 \text{ Kcal.mol}^{-1} < 0$$

Donc la réaction se produit spontanément de gauche à droite.

Dans le cas où $\Delta G^\circ > 0$ les réactions endergoniques ne surviennent pas spontanément, il faut fournir de l'énergie qui peut provenir d'une autre réaction suffisamment exergonique pour que la somme des deux processus ait la possibilité thermodynamique de se produire.

V – Variation de F et G avec la température – Relation de Gibbs Helmholtz

Pour un système fermé : $G = H - TS = U + PV - TS$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q \\ \delta W = -PdV \Rightarrow dU = -PdV + TdS \\ \delta Q = TdS \end{cases}$$

$$\text{donc } dG = VdP - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{or} \quad G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{G - H}{T}$$

$$\text{Calculons } \frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{dT} \quad \text{avec } G = f(T) \text{ à } P = \text{cste}$$

$$\frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dG}{dT} + G\left(-\frac{1}{T^2}\right) = \frac{G-H}{T^2} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$\boxed{\frac{d\left(\frac{G}{T}\right)}{dT} = -\frac{H}{T^2}}$$

à P = cste

$$\boxed{\frac{d\left(\frac{F}{T}\right)}{dT} = -\frac{U}{T^2}}$$

à V = cste

Relations de **Gibbs Helmholtz**

Pour une réaction chimique :

$$\boxed{\frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}}$$

à P = cste

$$\boxed{\frac{d\left(\frac{\Delta F^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta U^\circ}{T^2}}$$

à V = cste

Calcul de $\Delta G^\circ_{T_2}$ connaissant $\Delta G^\circ_{T_1}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

Si $\Delta H^\circ = \text{cste}$:
$$\frac{\Delta G^\circ_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G^\circ_{T_1}}{T_1} = \Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Si $\Delta H^\circ = f(T)$:
$$\frac{\Delta G^\circ_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G^\circ_{T_1}}{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

REFERENCES

- Thermodynamique et équilibres chimiques. Fouad Chouaib, Anne-Marie Huntz, Claudine Larcher, Jean-Pierre Michaut. ISBN : 2-8041-1724-3
- Travaux dirigés de chimie. Exercices et problèmes dirigés et résolus Tome 2 : Thermodynamique et cinétique chimiques. M. Le Van
- L'essentiel de la cinétique et thermodynamique chimique. Danielle Guignard. ISBN : 2-7298-9232-X
- Thermodynamique et équilibre chimiques. André Burneau. ISBN : 2-7296-0390-5
- Thermodynamique et équilibre chimiques. Cours et exercices résolus. Alain Gruger. ISBN : 2-10-003310-7
- Thermodynamique chimique. Rappels de cours, questions de réflexion, exercices d'entraînement, 2ème édition. Alain Gruger. ISBN : 2-10-005516-X
- Thermodynamique et équilibres chimiques. Cours et exercices corrigés. Jean-Noel Pons. ISBN : 2-7117-8997-7