



MODULE:

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Bougouma Moussa Raphael

SOMMAIRE 1/2

I. Quelques notions de bases de thermodynamique chimique

II. Définitions et conventions utilisées en Thermodynamique

2.1. Systèmes et milieux extérieurs

2.2 Différentes formes de l'énergie : unités, conventions de signes lors des échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur.

Etat d'un système

Réversibilité et Spontanéité

III. Premier principe de la thermodynamique

3.1. Fonction énergie interne U

3.1.1. Chaleur de réaction

3.1.2. Travail = énergie mécanique

3.1.3. Fonction Enthalpie H

3.1.4 Variation d'énergie au cours des différentes transformations

3.1.5. Enthalpie de Formation

3.1.6. Loi de Hess : Notion de chaleur de réaction

3.1.7 Energie de liaison

3.1.8 Energie de Résonance

3.1.9. Energie d'un cristal ionique : énergie réticulaire, Cycle de Born Haber

SOMMAIRE 2/2

IV. Deuxième principe de la thermodynamique

Fonction entropie S

4.2. Calculs d'entropie

4.3. Détermination des entropies ou de leurs variations

4.3.1 Cas de gaz parfait

4.3.2 Variation d'entropie des corps condensés

V. Troisième Principe

5.1 Cycle de Carnot

5.2. Généralisation de Clausius

VI. Définition de l'enthalpie libre G et de l'énergie utilisable A

6.1. Enthalpie libre

6. 2 L'énergie utilisable $A = U - TS$

6. 3. Enthalpie libre et évolution des réactions chimiques

6.4. Signification physique

6.5 Variation de l'enthalpie libre d'un corps pur avec la température et la pression

I. QUELQUES NOTIONS DE BASES DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Au cours d'une réaction chimique, il peut y avoir : dégagement ou absorption de chaleur création d'énergie électrique, etc. La thermodynamique étudie cet aspect énergétique des réactions. Cette science permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques. Elle est basée sur trois principes fondamentaux dont on nous allons étudier ici les deux premiers. Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre que ses conséquences sont toujours vérifiées.

L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en une autre. Travail et Chaleur sont les formes les plus courantes de l'énergie.

La thermodynamique classique est envisagée d'un point de vue phénoménologique : elle est basée sur l'étude des propriétés macroscopiques de la matière, telles que

- Pression
- Température
- Force électromotrice.

La thermodynamique statistique recherche un modèle microscopique pouvant rendre compte des phénomènes observés. Notre étude portera sur la thermodynamique classique qui repose sur **trois principes**, c'est-à-dire trois **propositions établies** à partir de données expérimentales ; un principe ne se démontre pas, il se justifie par la logique de ses conséquences et ce qu'il permet de prévoir doit être confirmé par l'expérience. Nous commencerons par préciser le langage et les conventions utilisées.

II. DÉFINITIONS ET CONVENTIONS UTILISÉES EN THERMODYNAMIQUE

2.1. Systèmes et milieux extérieurs

*Système : partie de l'univers soumise à des études expérimentales

*milieu extérieur : reste de l'univers

Différents types de systèmes

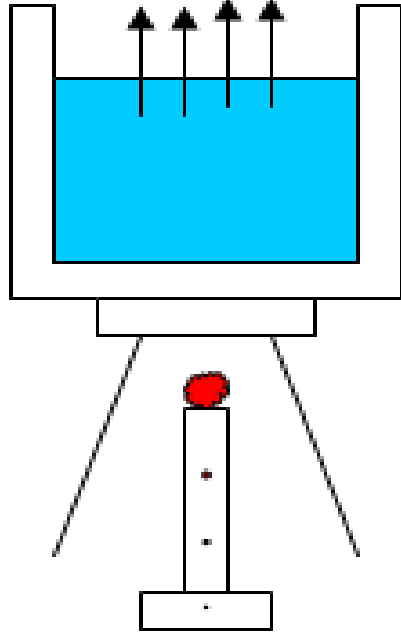
- système ouvert : échange de matière et d'énergie entre le système et le milieu extérieur ;

- système fermé : échange de l'énergie avec le milieu le milieu extérieur : ex : gaz contenu dans un ballon.

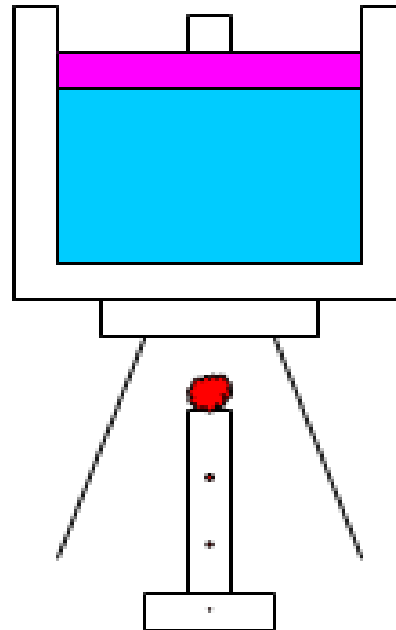
- système isolé : tout échange de matière ou d'énergie est impossible ; il n'échange rien avec le milieu extérieur.

Exemples

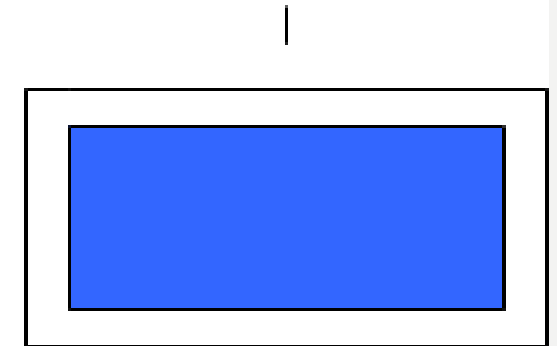
I. Système ouvert: soit un système constitué d'une solution contenue dans un récipient ; dans le cas illustré par la figure ci-dessous le système est ouvert car il échange de la matière avec l'extérieur : le liquide s'évapore en même temps que l'oxygène et l'azote se dissolvent dans la solution ; il échange également de la chaleur avec le milieu extérieur.



a) système ouvert



b) système fermé



c) système isolé

2) **Système fermé** : si un couvercle bien ajusté susceptible de coulisser dans le récipient empêche tout échange de matière avec l'extérieur, le système est fermé.

3) **Système Isolé** : le récipient est contenu dans récipient fermé, de volume invariable et dont les parois sont parfaitement calorifugées, et sans aucun contact possible avec l'extérieur.

Nature du système	Nature des échanges		Exemples de Systèmes
	Energie	Matière	
Ouvert	Oui	Oui	Cellule vivante
Fermé	Oui	Non	Récipient clos
Isolé	Non	Non	Univers,

Remarque

On dit qu'un système est homogène s'il ne comporte qu'une seule phase, sinon il est hétérogène. La phase peut-être gazeuse, liquide ou solide. Tous les gaz étant miscibles un système gazeux est toujours homogène ; dans le cas des liquides, le système est homogène si, au microscope, on n'observe aucune discontinuité d'un point à un autre du milieu considéré ; dans le cas des solides on dit qu'on a affaire à une phase unique non seulement quand elle ne comporte qu'un cristal unique (mono dans tous les cristaux cristal), mais aussi dans le cas d'une masse de substance en poudre si la composition et la structure cristalline sont les mêmes ; par exemple un système constitué de chlorure de sodium en poudre présente des discontinuités, mais forme une seule phase car dans chaque microcristal, les ions Na^+ et Cl^- occupent des positions analogues. Par contre si on ajoute à ce système du chlorure de potassium en poudre, le système devient hétérogène : il comporte alors deux phases, une phase NaCl et une phase KCl .

2.2 Différentes formes de l'énergie : unités, conventions de signes lors des échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur.

L'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur peut se manifester sous différentes formes :

- énergie mécanique
- énergie calorifique
- énergie électrique
- énergie électrique
- énergie rayonnante

Ces formes d'énergie ont la faculté de se convertir les unes dans les autres. Dans la suite de ce chapitre, les transformations considérées ne feront intervenir calorifique symbolisée par Q et l'énergie mécanique symbolisée par W . Ces transformations sont dites thermomécaniques. Dans le système MKSA

- l'unité du travail est le joule
- l'unité d'énergie calorifique est la calorie = 4,18 joules : c'est la quantité calorifique nécessaire pour élever la T de 1g d'eau de 14,5 à 15,5°C.

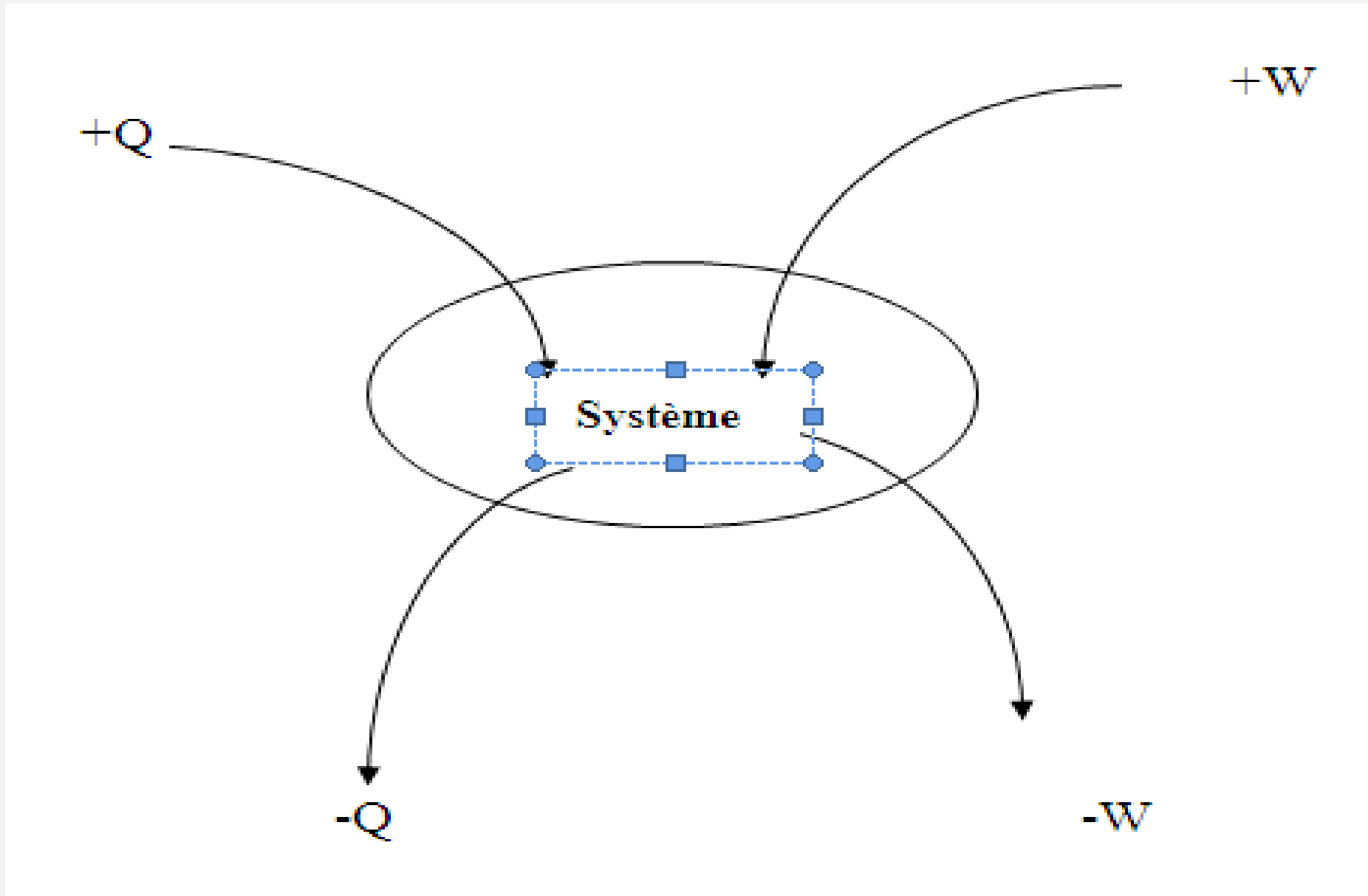
➤ Les Conventions de Signes lors des échanges d'énergie entre le Système et le Milieu extérieur.

Lorsqu'un système échange de l'énergie avec le milieu extérieur, sous quelque forme que ce soit, les quantités d'énergie reçues par le système sont affectées de signes +, et les quantités d'énergies cédées par le système sont affectées de signes-

Q et W sont des quantités algébriques :

Si le système reçoit de l'énergie.

Si le système cède de l'énergie



2.3 Etat d'un système

Pour définir l'état d'un système il faut indiquer :

- sa composition (exprimée en fraction molaire N , et Concentration, en Pressions partielles) ;
- l'état de ses constituants : solide, liquide, ou gazeux
- la T , le V , la P .

a) Variables d'états

Les grandeurs qui permettent de définir l'état d'un système sont appelés variables d'état ; ce sont :

- Pression
- la Température
- le Volume
- la composition

Ces variables ne sont pas indépendantes ; exemple : Considérons un système, constitué par un mélange de gaz parfaits ; il suffit de préciser le :

- nombre n_i de moles de chacun des constituants
- la Pression totale
- La température

On connaît alors le volume, puisque les variables d'état sont reliées par l'équation d'état de gaz parfait :

$$PV = \left(\sum n_i \right) RT$$

Et les pressions partielles : $P_i V = n_i RT$

On distingue deux types de variables d'état :

- les variables extensives
- les variables intensives

Les variables extensives sont proportionnelles à la quantité de matière du système ; exemple :

- le volume
- la masse

Les variables intensives sont indépendantes de la quantité de matière, ex : T, P, viscosité, indice de réfraction.

a) Fonction d'état

Une fonction F des variables d'état (P, V, T) est une fonction d'état si sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final ; elle ne dépend pas du processus utilisé pour passer de l'état (1) à l'état (2)

$$\Delta F = F_2 (P_2, V_2, T_2) - F_1 (P_1, V_1, T_1)$$

b) Propriétés mathématiques d'une fonction d'état

- la variable dF d'une fonction d'état $F(x, y)$ est une différentielle totale (DTE) exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dF = Mdx + Ndy$$

Une DTE doit satisfaire au critère d'EULER :

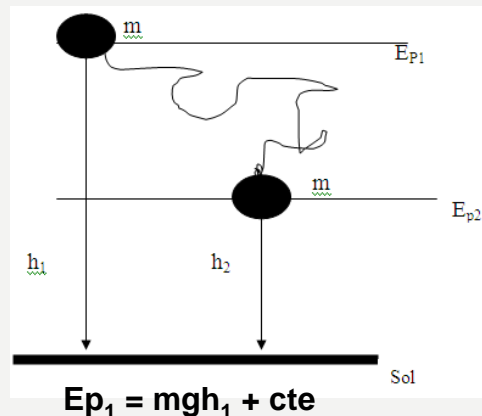
$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Lorsque le système décrit un cycle fermé le ramenant à l'état initial on a par exemple pour des variables P,V ,T :

$$\Delta F = F(P_2, V_2, T_2) - F(P_1, V_1, T_1)$$

Exemple : l'énergie potentielle est une fonction d'état :

Considérons une masse m , soumise à l'action du champ de pesanteur, placée à une hauteur h_1 du sol :

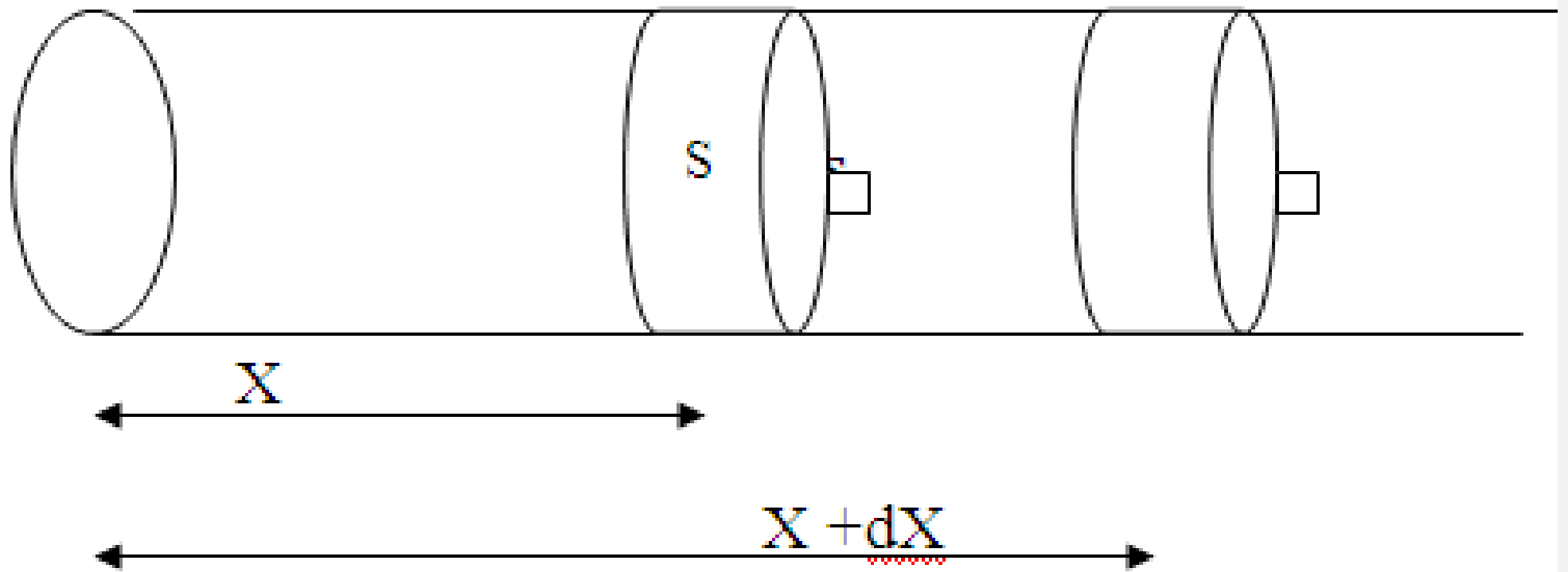


A une hauteur h_2 , l'énergie potentielle vaut :

$$E_{p_2} = mgh_2 + \text{cte}$$

La différence $\Delta E = E_{p_2} - E_{p_1}$ ne dépend pas de la façon dont cette masse a été déplacée de la hauteur h_1 à la hauteur h_2 . Par contre le travail W exercé contre les forces de pression n'est pas une fonction d'état : considérons par exemple le système constitué par une masse m de gaz parfait contenue dans un cylindre fermé par un piston, l'ensemble étant fermé dans un thermostat ; la position du piston dans l'état 1 est repérée par son abscisse x par rapport au fond du cylindre ; dans l'état (2) piston a subi un déplacement infiniment petit dx , et son abscisse est $x+dx$.

$$T = \text{Constante}$$



Le travail dw échangé lors du passage de l'état(1) à l'état (2) est égal au produit de la force qui s'oppose au déplacement par la valeur de ce déplacement ; la force qui s'oppose au déplacement est la force due à la pression extérieure (P_{ext}) qui s'exerce sur la paroi externe du piston de surface S :

$$dw = P_{\text{ext}}.Sdx$$

$$Sdx = dV$$

$$\text{Soit } dw = P_{\text{ext}}.dV$$

dw est >0 si le système a reçu du travail

dw est <0 si le système a fourni du travail

Ici $dV>0$, le système a subi un accroissement de volume ; lors de cet accroissement, il a fourni du travail au milieu extérieur, dw est donc <0 et nous l'écrivons :

$$dw = -P_{\text{ext}}dV$$

Si $dV < 0$, il y a diminution de Volume, le système reçoit du travail et **$dw = -P_{ext}dV$ est > 0**

Pour une transformation finie, symbolisée par AB, le travail W_{AB} est donné par l'expression :

$$W_{AB} = - \int_A^B P_{ext} dV$$

On peut imaginer différentes transformations faisant passer le système du même état initial au même état final :

- Voie Irréversible : la transformation est effectuée contre une pression extérieure constante et égale à P atmosphères :

$$W_{irr\acute{e}v} = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

- Voie réversible: $P_{ext} = P_{int}$ à chaque instant or

$$P_{ext} = P_{gaz} = \frac{nRT}{V}$$

2.4 Réversibilité et Spontanéité

a) Transformation Réversible :

Le système passe infiniment lentement d'un d'équilibre à un autre état d'équilibre par l'intermédiaire d'une succession d'états d'équilibres ; on l'appelle **processus quasi statique**.

- Les valeurs des variables d'états ne changent que de quantités infinitésimales entre deux états d'équilibres voisins.
- D'autre part les variables d'état du système (par exemple T et P) ne diffèrent de celles du milieu extérieur que de quantités infinitésimales.

Exemple

- Pour réaliser une dilatation réversible nous devons avoir :

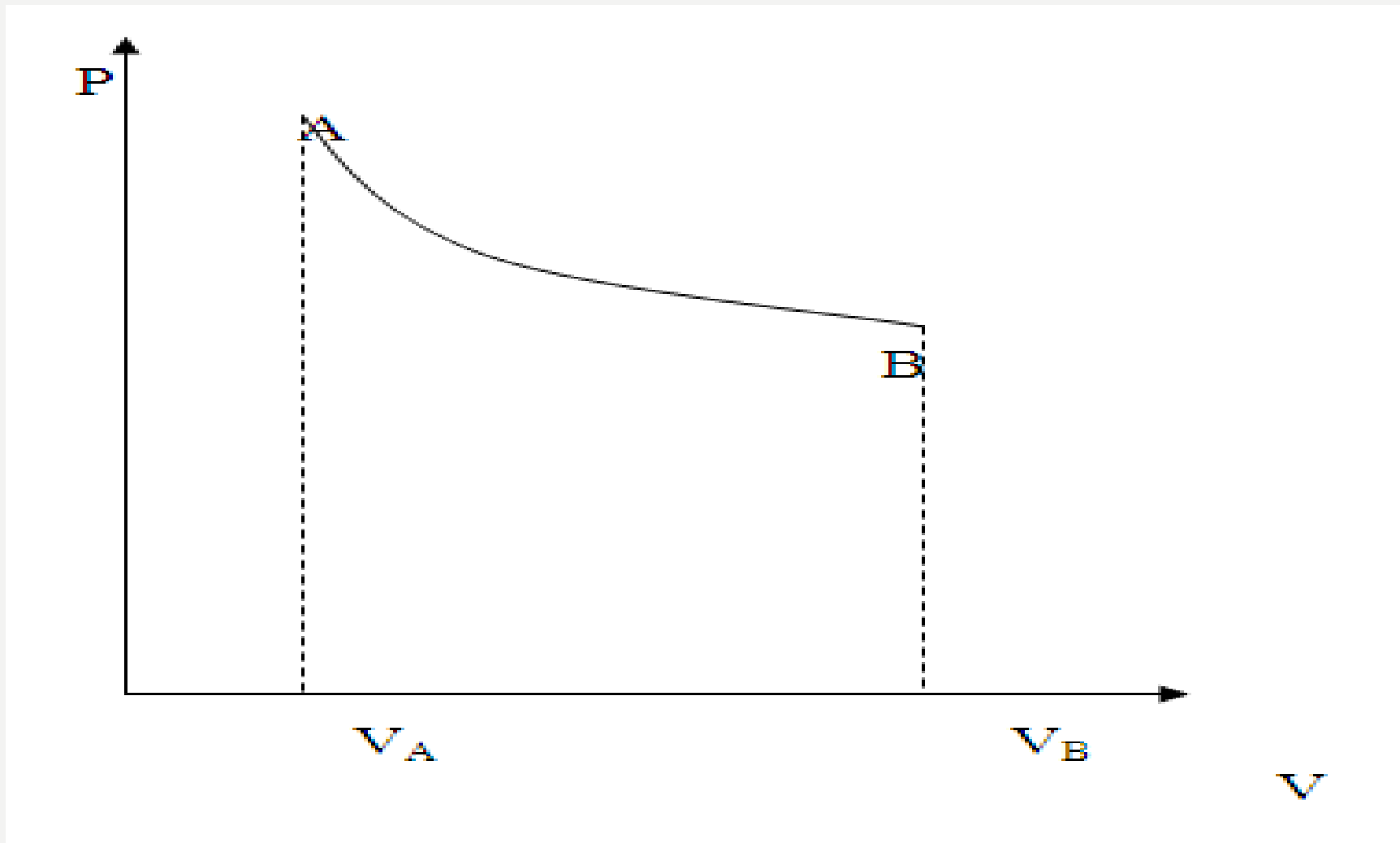
$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + dP$$

- Et pour une compression réversible :

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} - dP ; P_{\text{int}} = \text{pression du gaz ou du système.}$$

$$W_{\text{rév}} = -\int_A^B P_{\text{ext}} dV \equiv -\int_A^B P_{\text{int}} dV ; \quad dP \cdot dV = \text{négligeable (car produit de deux quantités infinitésimales)}.$$

$$P_{\text{int}} = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{\text{rév}} = -\int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} dV = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$



- Pour une expansion irréversible : $P_{int} > P_{ext}$ de sorte que

$$W_{irr\acute{e}v} = -\int_A^B P_{ext} dV < -\int_A^B P_{int} dV = W_{r\acute{e}v}$$

(en valeur absolue)

b) Transformation spontanée ou Irréversible

Elle se produit à une vitesse finie ; si le processus implique un changement de pression ou de T , ces variables diffèrent d'une quantité finie entre le système et son environnement.

Il y a donc en pratique une différence importante entre un processus réversible et irréversible :

- la direction d'un processus réversible peut-être inversée en tout temps par un changement infinitésimal de l'environnement ; ainsi on peut transformer une compression réversible en une dilatation réversible en diminuant d'une quantité infinitésimale la P_{ext} .

- Or un changement infinitésimal des conditions extérieures ne peut arrêter ou inverser un processus irréversible.
- Une autre différence importante est que le travail effectué par le système dans un processus réversible est inférieur au processus irréversible correspondant entre les mêmes deux états.

Exemple : Cas de l'expansion réversible représentation graphique (à supprimer)

$W_{rév} = -\int P_{ext} dV = -\int (P_{int} - dP) dV \equiv -\int P_{int} dV$ puisque le travail est égal au produit de la force qui s'oppose au déplacement par la valeur de déplacement.

Ainsi le travail effectué dans l'expansion réversible est la surface située sous l'isotherme entre V_A et V_B

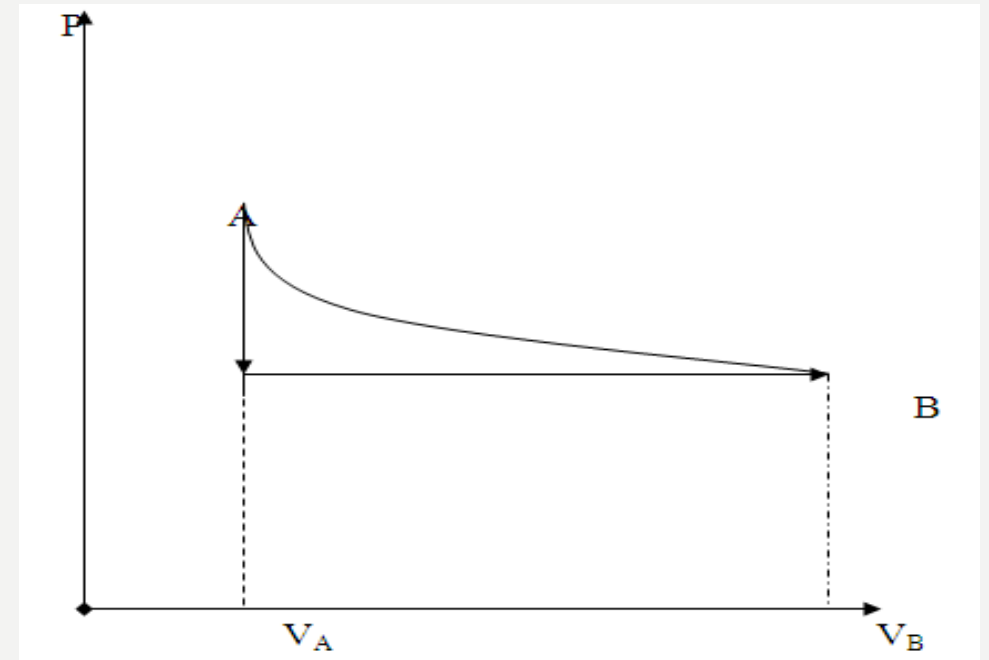
-Considérons une expansion irréversible correspondante dans laquelle la P_{ext} se serait soudainement abaissée de $P_{ext} = P_A = \frac{nRT}{V_A}$ à $P_{ext} = P_B = \frac{nRT}{V_B}$ (sans changement appréciable du volume du système).

L'expansion de V_A à V_B se produit alors contre une P_{ext} Cte = $P_B = \frac{nRT}{V_B}$

Le travail effectué par le gaz est :

$$W_{irrev} = - \int_{V_A}^{V_B} P_{ext} dV = -P_B (V_B - V_A)$$

La représentation graphique de ce travail :



Les deux représentations graphiques montrent clairement que compte tenu du signe du travail.

$$W_{\text{irr}} > W_{\text{rév}}$$

Remarque

Lorsqu'on applique le 2ème Principe, la distinction entre $Q_{\text{rév}}$ et Q_{irr} est importante :

Imaginons le même changement d'état produit une fois de façon réversible et de nouveau de façon irréversible ; nous pouvons écrire :

$$\Delta U = Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} = Q_{\text{irr}} + W_{\text{irr}}$$

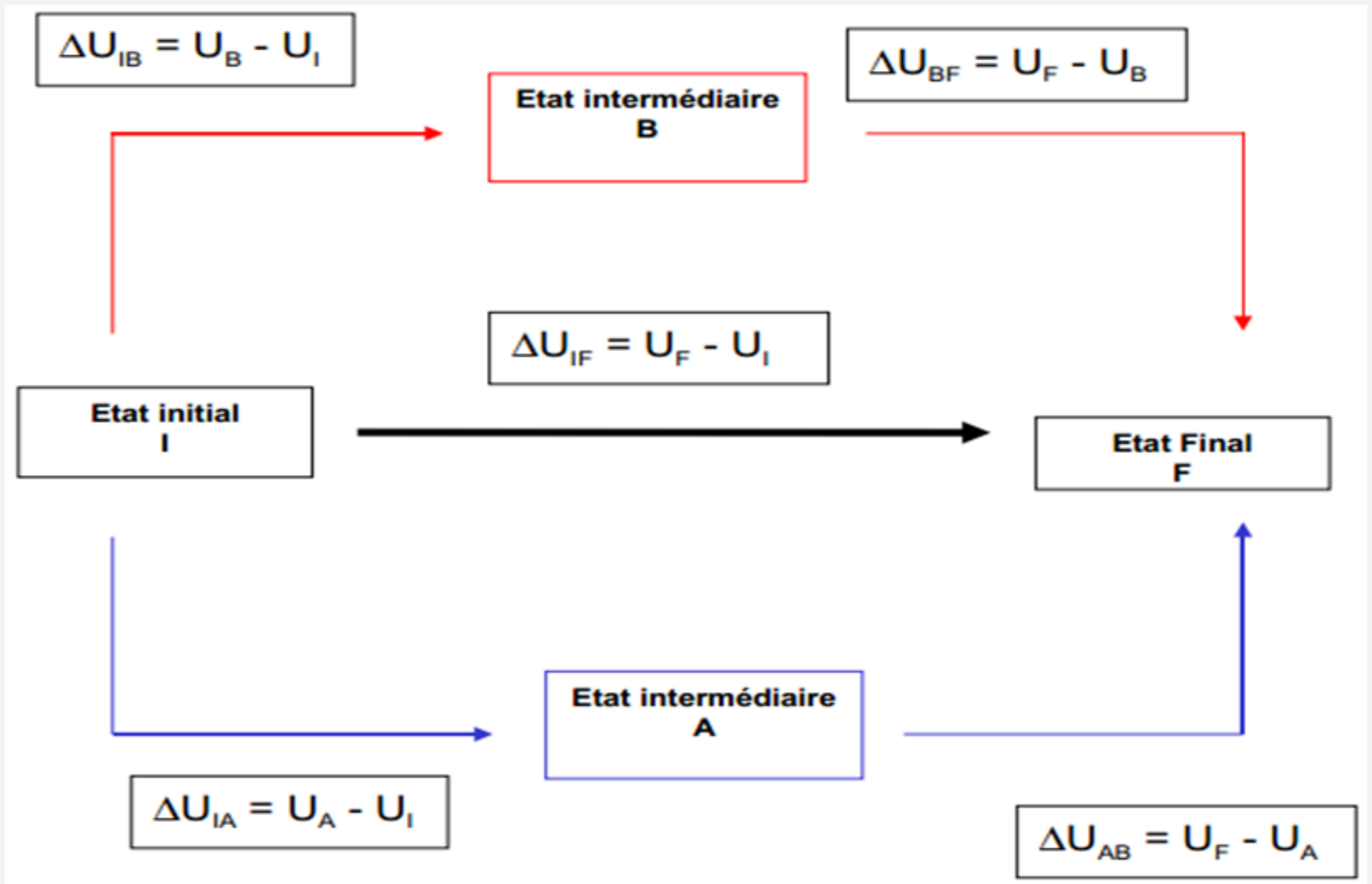
On en déduit :

$$Q_{\text{rév}} - Q_{\text{irr}} = W_{\text{irr}} - W_{\text{rév}} > 0 \quad Q_{\text{rév}} > Q_{\text{irr}}$$

III. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE :

3.1. Fonction énergie interne U :

Il existe une fonction appelée Energie Interne U . Cette fonction est une fonction d'état. La variation ΔU de cette fonction pour passer d'un état A à état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.



La variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et de l'état final et pas du chemin parcouru. La fonction Energie Interne U est définie comme la somme Travail W + Chaleur Q .

$$U = W + Q$$

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

Si deux processus A et B sont utilisés pour transformer le système qui passe d'un état (1) à un état (2) et si Q_A, W_A et W_B, Q_B sont les énergies échangées au cours des processus A et B, on a :

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

Cette égalité n'entraîne pas obligatoirement que :

$$W_A = W_B \text{ ou que } Q_A = Q_B$$

En effet W et Q ne sont pas des fonctions d'état. Dans le cas d'un gaz parfait l'énergie interne U ne dépend que de la température :

$$U = F(T) ; \text{ c'est la 1ère loi de Joule}$$

$$du = nc_v dT$$

L'énergie interne d'un système, vient de l'énergie cinétique de ses molécules, de l'énergie potentielle associée aux forces entre les molécules et des énergies cinétiques et potentielles des électrons et des noyaux.

3.1.1. Chaleur de réaction

ΔQ est la quantité de chaleur mise en jeu au cours de la transformation. Par convention elle est comptée positivement si le système reçoit de la chaleur et négativement si le système la fournit. Dans le cas général, c'est l'énergie Q qui passe d'un corps à un autre, sous l'effet d'une différence de température, on la mesure en joules (J). On distinguera deux cas selon que la transformation se fait :

à pression constante = transformation ISOBARE

à volume constant = transformation ISOCHORE

A Volume Constant (transformation isochore) :

$$dQ_v = C_v dT \qquad \Delta Q_v = \int C_v dT$$

A Pression Constante (transformation isobare) :

$$dQ_p = C_p dT \qquad \Delta Q_p = \int C_p dT$$

C_p et C_v sont des coefficients appelés capacité calorifique. Deux systèmes différents peuvent être utilisés : molaire (C_p en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ou massique (C_p en $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$). Les expressions précédentes concernent la quantité de chaleur correspondant à 1 mole ou 1 g de substance. Si les quantités de matières mise en jeu sont différentes on devra bien sûr en tenir compte.

Cas particulier : Changement d'état

La quantité de chaleur ΔQ_P reçue par un système , à pression constante , peut entraîner un changement d'état physique , sans changement de température

Exemples : Fusion - Vaporisation - Sublimation

L : chaleur latente du changement d'état considéré dans ces conditions de température et de pression en $J.kg^{-1}$ ou en $J.mol^{-1}$. m ou n : masse du corps en kg ou quantité de matière en mole qui change d'état au cours du processus,

$$\Delta Q_P = m L$$

$$\Delta Q_P = n L$$

L est l'enthalpie de changement d'état notée aussi ΔH^0

3.1.2. Travail = énergie mécanique

ΔW est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation.
On ne considère que le travail contre les forces de pression.

$$dW = - P dV \qquad \Delta W = \int - P dV$$

Expression de l'énergie interne U (Unité de U : J mol⁻¹) :

$$dU = dQ - PdV$$

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

3.1.3. Fonction Enthalpie H

Cette fonction est aussi une fonction d'état. La variation ΔH de cette fonction pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru. Cette fonction Enthalpie est définie par :

Si la transformation est isobare $P = \text{Cte}$ et $dP = 0$

soit

$$dH = dQ_P = C_p dT$$

ΔH correspond donc à la quantité de chaleur mise en jeu quand la réaction est effectuée à pression constante ce qui est le plus souvent le cas. $\Delta H = Q_P$

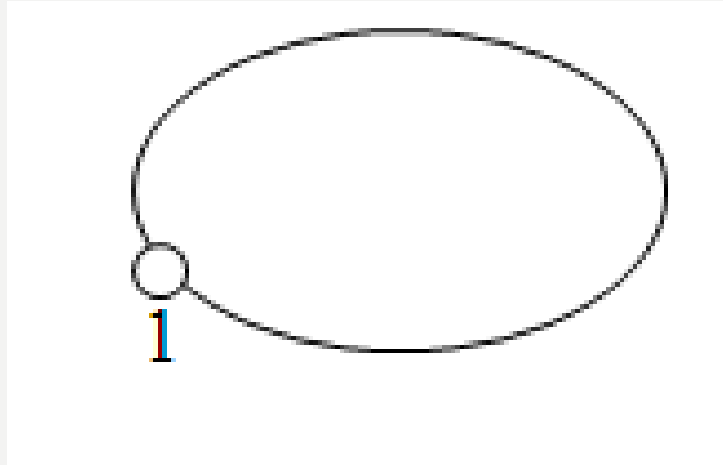
Par convention :

* pour une réaction endothermique qui absorbe de la chaleur le ΔH correspondant est positif. Unité de H : J mol⁻¹

* pour une réaction exothermique qui dégage de la chaleur le ΔH correspondant est négatif.

3.1.4 Variation d'énergie au cours des différentes transformations

a) Transformation Cyclique



$$\int du = \Delta U = U_1 - U_1 = W + Q = 0$$

L'énergie interne d'un système isolé est constante ; l'univers considéré comme système isolé a une énergie constante.

Les transformations thermomécaniques les plus fréquentes en chimie sont celles qui s'effectuent soit à volume constant, soit à pression constante.

b) Transformation Thermomécanique à Volume

$$du = dQ + dW$$

Si la transformation est effectuée à V ct $dV = 0$ et par conséquent

$$dW = -PdV = 0$$

Par suite

$$\int_V du = \int_V dQ = Q_V = \int_V nc_V dT = nc_V \Delta T = \Delta U$$

Q_V est l'énergie calorifique échangée lors de la transformation à V constant ; elle est égale à la variation de l'énergie interne et par conséquent ne dépend que de l'état initial et de l'état final :

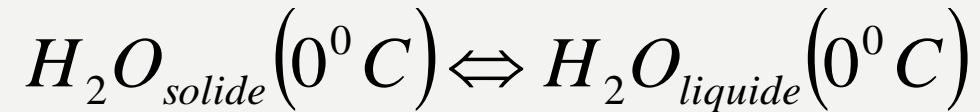
$Q_V > 0 \implies$ Réaction endothermique

$Q_V < 0 \implies$ Réaction exothermique

Les réactions à volume constant peuvent se produire dans les conditions suivantes :

- réaction dans un récipient clos (bombe calorimétrique).

- réaction entre solide et liquide sans dégagement gazeux :



- réaction entre les gaz, le nombre de molécules restant constant :



La variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + V$$

c) Transformation effectuée à Pression constante: Fonction Enthalpie

Considérons une transformation thermomécanique effectuée à P constante, le système passant de l'état 1 (P,V1,T1) à l'état 2(P,V2,T2).

La variation d'énergie interne :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p$$

$$W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$$

Soit :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - PV_2 + PV_1$$

Ou encore :

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$Q_p = \left(\underbrace{U_2 + PV_2}_{H_{22}} \right) - \left(\underbrace{U_1 + PV_1}_{H_{11}} \right) = \Delta H$$

La fonction $H = (U + PV)$ est la fonction enthalpie ; c'est une fonction d'état.

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

Chaleur de réaction à P cte est égale à la variation d'enthalpie :

Réaction endothermique

Réaction exothermique

Pour un gaz parfait : $H = F(T)$ 2ème loi de Joule ; $dH = nc_p dT$

d) Transformation Isotherme

La température du système reste constante au cours de la transformation ; puisque $U = F(T)$ pour un gaz parfait, si T est cte $\Rightarrow dT = 0$ et $du = 0$ ou

$$\Delta U = nc_v \Delta T = Q + W = 0$$

Equation de l'isotherme : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = Cte$

d) Transformation Isotherme

La température du système reste constante au cours de la transformation ; puisque $U = F(T)$ pour un gaz parfait, si T est est cte $dT = 0$ et $du = 0$ ou

$$\Delta U = ncv\Delta T = Q + W = 0$$

Equation de l'isotherme : $P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = Cte$

e) Transformation adiabatique

Il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur : $Q = 0$

- Equation de l'adiabatique

$$du = ncvdT = -PdV ; \text{ avec } P = \frac{nRT}{V}$$

Soit :

$du = ncvdT = -nRT \frac{dV}{V}$; en séparant les variables et en intégrant :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_v} \frac{dV}{V} ; \text{ pour les gaz parfaits : } R = c_p - c_v ; \text{ soit } -\frac{R}{c_v} = \frac{c_v - c_p}{c_v} = 1 - \frac{c_p}{c_v} = 1 - \gamma ;$$

avec bien sûr $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

En intégrant l'expression précédente on a :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Soit :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \gamma) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma}$$

Ou encore :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

Des équations d'état on tire :

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

On a donc :

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow P_2 V_2 V_2^{\gamma-1} = P_1 V_1 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = Cte$$

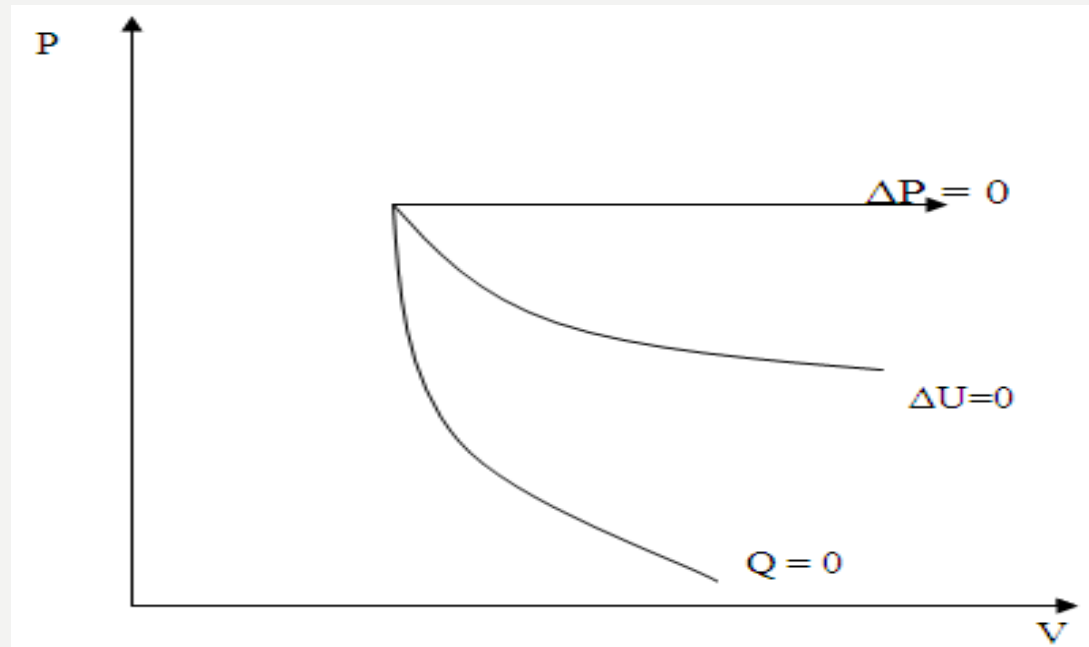
Calcul de la Pente de l'isotherme

$$PV = \text{Cte} \Rightarrow VdP + PdV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$$

Pente de l'adiabatique

$$PV^\gamma = \text{Cte} \Rightarrow V^\gamma dP + \gamma V^{\gamma-1} PdV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma V^{\gamma-1} \frac{P}{V^\gamma} = -\gamma \frac{P}{V}$$

$\gamma > 0$ donc l'adiabatique a une pente plus forte en module que l'isotherme.



f) Relation entre Q_p et Q_v pour une réaction isotherme

A P Cte on a :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Ou encore $Q_p = Q_v + P\Delta V$; $P\Delta V$ est le travail d'expansion ;

Si ΔV est faible ce qui a lieu lorsque toutes les substances régissantes ou issues de la réaction sont solides ou liquides : $Q_p = Q_v$

Si certains sont gazeux et qu'on puisse les assimiler à des gaz parfaits :

$$P\Delta V = \Delta n.R.T$$

D'où :

$$Q_p = Q_v + \Delta n.R.T$$

Δn = nombre de moles stœchiométriques des produits gazeux – le nombre de moles stœchiométriques des réactifs gazeux.

g) Variation avec la température

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_p \text{ capacité calorifique du système}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_v$$

Dans une réaction chimique de type : $aA \longrightarrow bB$

$$\Delta H = bH_B - aH_A = \text{système final} - \text{système initial}$$

On voit finalement que :

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H)_P = b\left(\frac{\partial H_B}{\partial T}\right)_P - a\left(\frac{\partial H_A}{\partial T}\right)_P = b(C_p)_B - a(C_p)_A = \sum n\Delta C_p$$

On obtient ainsi la relation de KIRCHHOFF :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = \sum n\Delta C_p$$

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = \sum n\Delta C_v$$

$$\sum n\Delta C_p = \sum n_i C_{pi}(\text{Produits}) - \sum n_j C_{pj}(\text{Réactifs})$$

On peut avoir $C_p = f(T)$; soit par exemple : $\sum n\Delta C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$

liens alors :
$$\int_{298}^T d(\Delta H) = \int_{298}^T (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT$$

Et

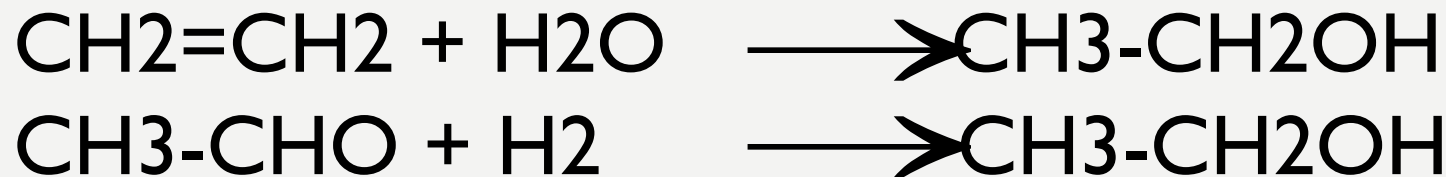
$$(\Delta H)_T = \Delta H_{298} + \int (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT$$

3.1.5. Enthalpie de Formation

Le calcul ne permet que de déterminer la variation d'enthalpie $\Delta_1^2 H$ correspondant à une transformation entre 2 états (1) et (2). L'enthalpie de formation d'un composé est par définition, égale à la variation d'enthalpie accompagnant la réaction de formation à P constante, d'une mole de ce composé à partir de ses éléments : exemple :



Par contre les réactions :



Bien que conduisant à la synthèse de l'alcool éthylique ne sont pas de réactions de formation de l'alcool. Pour comparer les chaleurs des différentes réactions, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées. On a dans ce but un état Standard : pour tout corps Pur c'est l'état physique le plus stable sous une P de 1atm à la T envisagée (le plus souvent à 298K). La variation d'enthalpie mesurée lors de la formation d'un composé dans son état standard à partir de ses éléments dans leur état standard est alors appelée enthalpie standard de formation ΔH_f^0 .

Ainsi l'enthalpie standard de formation de CO₂g est symbolisée par $\Delta H_{fCO_2}^0$
Cgraphite + 1/2O₂(gaz) → CO₂(gaz)

Par convention l'enthalpie standard de chaque élément dans son état standard est nulle :

$$\text{et } \Delta H_{fCO_2}^0 = \Delta H_{fCO_2}^0 - \underbrace{\left[\Delta H_{fgraphite}^0 + \Delta H_{fO_2}^0 \right]}_0 = \Delta H_{fCO_2}^0$$

Par convention l'enthalpie standard de chaque élément dans son état standard est nulle :

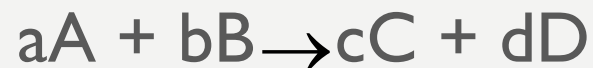
$$\Delta H_{fO_2}^0 = 0 \quad \text{et} \quad \Delta H_{fgraphite}^0 = 0$$

Les enthalpies standards des éléments étant nulles, les valeurs des enthalpies de formation permettent de pouvoir comparer les stabilités des différentes molécules par rapport aux éléments et également de les comparer entre elles.

- Si l'enthalpie standard est négative, le composé est plus stable que ses éléments, si par contre elle est positive le composé est moins stable. Entre différentes molécules la plus stable est celle qui aura l'enthalpie de formation la plus faible.

3.1.6. Loi de Hess : Notion de chaleur de réaction

Considérons une réaction chimique supposée totale



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 proportions stœchiométriques pour former les produits C et D dans les proportions stœchiométriques à cette même température T ; les chaleurs intervenant dans une réaction sont Q_p (ou ΔH) et Q_v (ou ΔU) ; la loi de Hess traduit le fait que H et U sont des fonctions d'état : la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction chimique ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et non du nombre et de la nature des étapes intermédiaires.

$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs})$$

Les variations d'une fonction d'état sont additives.

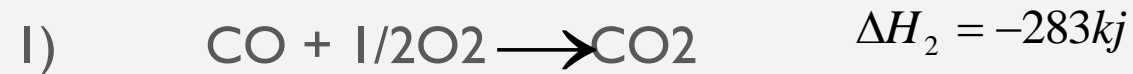
Exercices d'application

Exercice numéro I

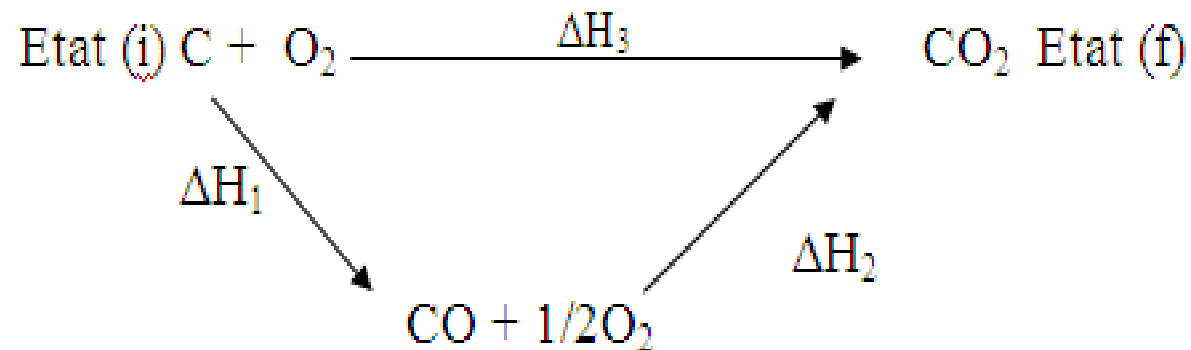
Soit à déterminer la variation d'enthalpie ΔH_1 de la réaction d'oxydation du carbone :



Cette réaction est suivie de l'oxydation de l'oxyde de carbone :



Ces trois réactions étant effectuées dans les mêmes conditions de T et de P, par exemple à 298K, ΔH_2 et ΔH_3 peuvent être mesurées expérimentalement ; on en déduit ΔH_1 :



L'enthalpie étant une fonction d'état : $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \Rightarrow \Delta H_1 = -393 + 283 = -110 \text{ kJ}$

Exercice numéro 2



A 298K on a:

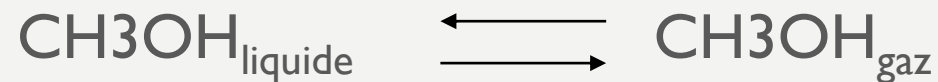
$$\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} = -286\text{kJ/mole} ; \Delta H_{f(\text{CO}_2)} = -393\text{kJ/mole}$$

Calculer $\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{liquide}}}$, sachant que la chaleur de vaporisation est de 35kJ/mole ; en déduire $\Delta H_{f(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{gaz}}}$

Solution : **1. Loi de Hess**

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{f(\text{CO}_2)} + 2\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} - \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{liquide}}} \Rightarrow \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{liquide}}} = +726 - 393 - 2(286) = -241\text{kJ}$$

2°) On a la réaction :



$$\Delta H_v = \Delta H_r = 35\text{kJ} \quad \text{or} \quad \Delta H_v = \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{gaz}}} - \Delta H_{f(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{liquide}}} = 35 - 241 = 206\text{kJ/mole}$$

Exercice numéro 3

Calculer ΔH_{398} pour la réaction :



On donne:

$$C_p(\text{CO}) = 29 \text{ joules mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 29,5 \text{ joules mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 37,5 \text{ joules mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

Solution

$$\begin{aligned}\sum n\Delta c_p &= \sum n_i c_{p_i}(\text{produits}) - \sum n_j c_{p_j}(\text{réactifs}) \\ &= 37,5 - 29 - 29,5/2 = -6,45 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\end{aligned}$$

Loi de KIRCHKOFF :

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum n\Delta c_p$$

On en déduit l'intégrale :

$$\int_{298}^{398} d(\Delta H) = \int_{298}^{398} d\left(\sum n\Delta c_p\right) dT$$

Soit :

$$\Delta H_{398} = \Delta H_{298} + \sum n\Delta c_p(398 - 298) = -283000 - 6,4(100) = -283640 \text{ Joules/mole}$$

3.1.7 Energie de liaison

Une liaison chimique c'est la force qui retient ensemble les atomes ou ions à l'intérieur de la molécule par la mise en commun d'électrons provenant de deux ou plusieurs atomes.

- les liaisons A-A et B-A est purement covalente si les deux atomes ont la même électronégativité ou voisine
- si les deux éléments n'ont pas la même électronégativité, c'est-à-dire la même affinité pour les électrons on peut avoir une covalence polaire ou une liaison type ionique.

PAULING propose les délimitations suivantes :

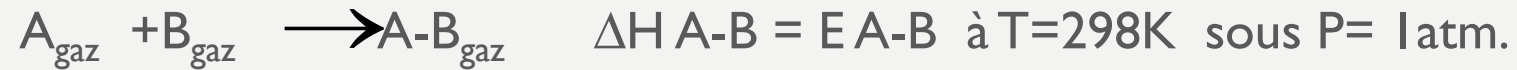
$\Delta X < 0,5 \Rightarrow$ covalence pure

$0,5 \leq \Delta X \leq 1,6 \Rightarrow$ covalence polaire

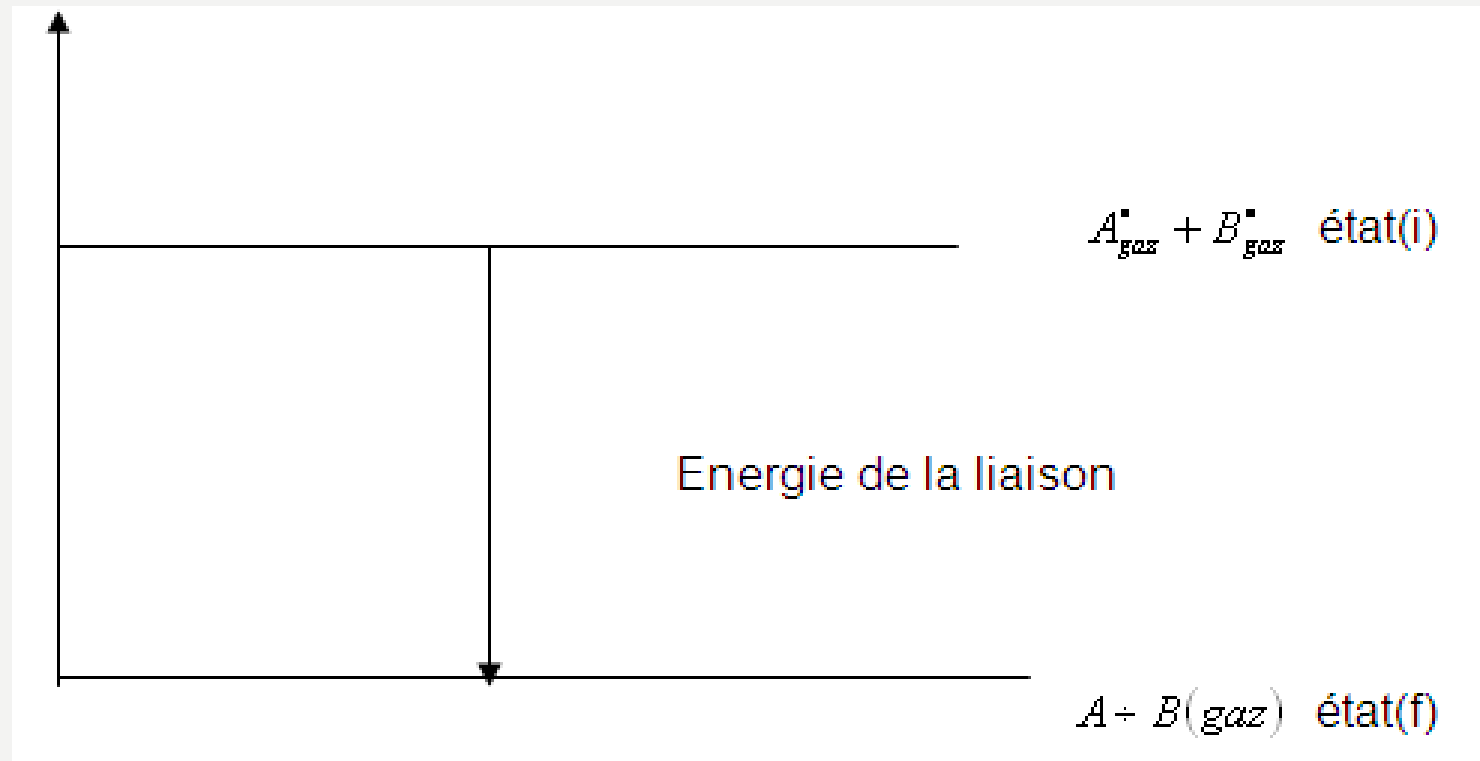
$\Delta X \geq 1,8 \Rightarrow$ liaison ionique

➤ Energie de la liaison covalente

Soient deux atomes A et B pris à l'état gazeux, l'énergie de la liaison covalente A-B (E_{A-B}) est égale à la variation d'enthalpie ΔH_{A-B} lors de la réaction suivante :



ΔH_{A-B} correspond à la formation d'une mole de liaison, E_{A-B} est toujours < 0 . La figure suivante indique les états énergétiques comparés de l'état initial et de l'état final.



L'énergie de dissociation correspond à la réaction inverse. C'est l'énergie qu'il faut apporter pour rompre la liaison de covalence : $ED > 0$; elle peut être mesurée expérimentalement :

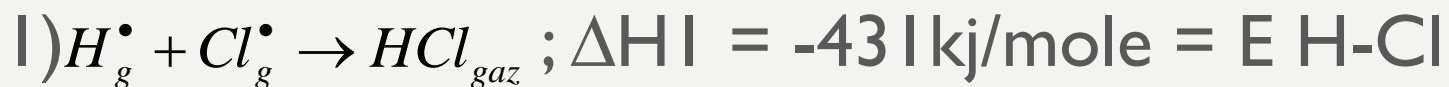


Il y a rupture radicalaire ou homolytique. Dans les cas des molécules polyatomiques, on admet que la variation d'enthalpie de la réaction de formation de ces molécules (à l'état gazeux) à partir des éléments (pris à l'état gazeux) est égale à la somme des énergies des liaisons formées.

Exemple :



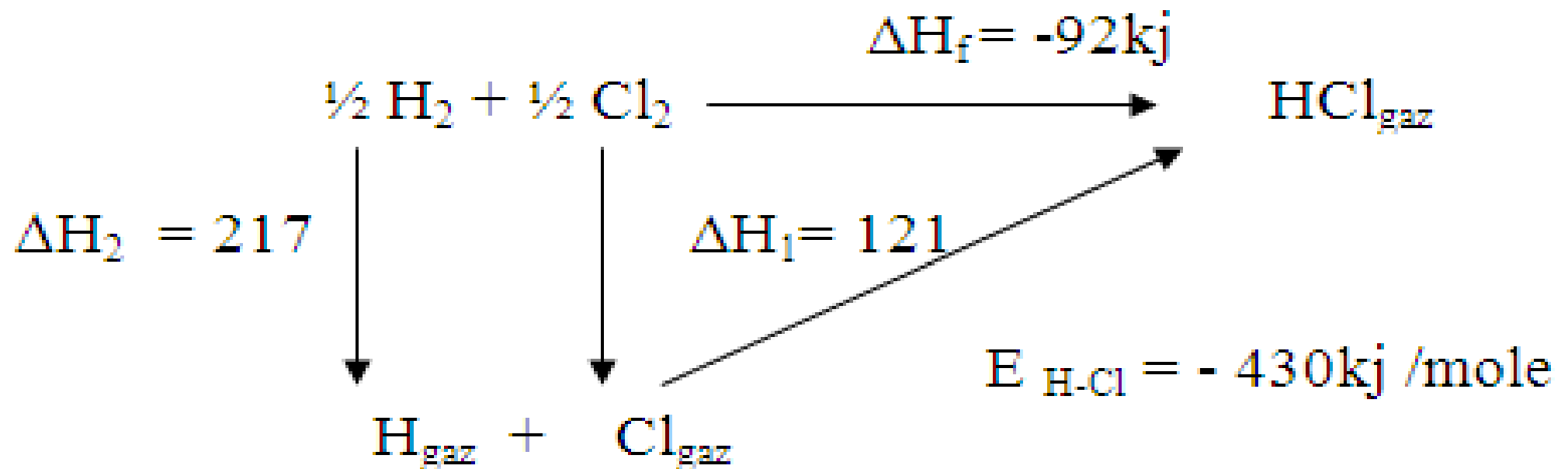
Il ne faut pas confondre les enthalpies de formation et les énergies de liaison ;



- La variation d'enthalpie ΔH_1 mesure l'énergie libérée lors de la formation de la liaison covalente H-Cl.
- La variation d'enthalpie ΔH_2 correspond à la différence de stabilité entre la liaison de covalence H-Cl et les liaisons de covalence existant dans H_2 et Cl_2 ; en effet cette première réaction implique les étapes suivantes :



La formation d'une mole de HCl à partir des atomes libère -431 kJ/mole or il aura fallu fournir $\frac{434}{2} + \frac{242}{2} = 338,5 \text{ kJ/mole}$; le bilan du processus est donc exothermique. $-431 + 338,5 = -92 \text{ kJ/mole}$. On peut imaginer le cycle suivant.



Détermination des énergies de Liaison

Premier exemple

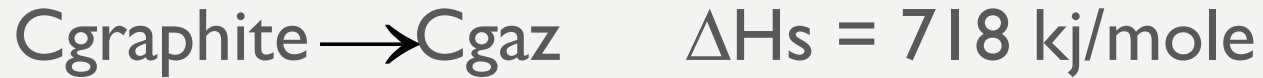
On pourra calculer l'énergie de la liaison H-Cl, si l'on connaît l'enthalpie de formation de HCl et les énergies de liaison H-H et Cl-Cl.

$$E_{\text{H-Cl}} = -\Delta H_2 - \Delta H_1 + \Delta H_f = -430 \text{ kJ/mole}$$

Deuxième Exemple

Les énergies de liaison sont souvent calculées à partir de déterminations expérimentales d'enthalpies de combustion. Calculer l'énergie de la liaison C-H et de la liaison C-C dans les alcanes à partir des données expérimentales suivantes : les enthalpies de combustion de $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, $\text{C}_{\text{graphite}}$, et $\text{H}_2(\text{g})$ à 25°C sont respectivement -886 kJ ; -1532 kJ ; -393 kJ ; -286 kJ/mole .

D'autre part :

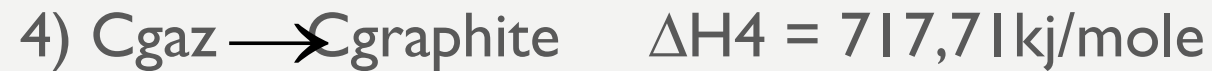
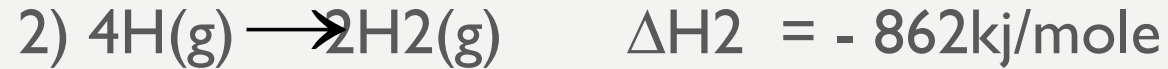


Nous devons calculer la variation d'enthalpie de la réaction :



Cette réaction correspond à la formation de 4 liaisons C-H donc $\Delta H = 4 E_{\text{C-H}}$. Nous allons combiner toutes les réactions qui nous ont été données pour avoir la réaction

l) :



En faisant la somme :

$(+1) + (-2) + (-3) + (-4) + (-5)$ On obtient la réaction (l) ; soit :

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 = -886 - 862 - 572 - 718 - 393 = -1659$$

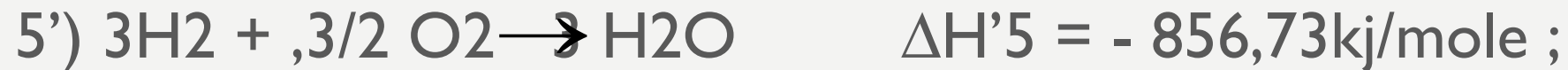
$$= 4 \text{ E C-H} \quad \xRightarrow{E_{\text{C-H}}} = -\frac{1659}{4} = -414,6 \text{ kJ / mole}$$

Calcul de l'énergie de la liaison de la liaison C-C :

Il nous faut calculer l'enthalpie de la réaction suivante :



On considère successivement les réactions suivantes :



On fait la Somme :

$$(-1') + (2') + (3') + (4') + (+5')$$

$$\text{Soit } \Delta H' = -\Delta H'1 + \Delta H'2 + \Delta H'3 + \Delta H'4 + \Delta H'5$$

$$= +1531,55 - 1294,13 - 1435,41 - 786,41 - 856,73$$

$$= -2841 \text{ kJ /mole}$$

$$= 6(-414,6) + E_{\text{C-C}} = -2841 \Rightarrow E_{\text{C-C}} = -353,4 \text{ kJ}$$

/mole

3.1.8 Énergie de Résonance

Le système d'écriture, consistant à représenter une covalence par un tiret implique une localisation précise de chaque doublet ; ainsi lorsqu'on représente par le benzène par la formule de Kekulé, on ne traduit pas fidèlement la structure de la molécule : un certain nombre de faits expérimentaux tant physique que chimique concourent à indiquer que les six liaisons C-C sont identiques et intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double :

(| C-C ; longueur = 1,54 angström ; C = C : longueur = 1,33Å

Les études cristallographiques par RX et des études spectroscopiques montrent que la molécule du benzène est plane et a la forme d'un hexagone régulier. Toutes les liaisons C-C sont identiques et font-elles un angle de 120° . Aucune formule avec des liaisons doubles localisées entre des paires d'atomes ne satisfait à ces données géométriques. C'est donc par pure convention qu'on représente le benzène comme une hybride de résonance des deux (2) structures limites :

Chaque type de liaison chimique a une longueur caractéristique presque indépendante de la molécule où elle se trouve ; or si nous comparons les liaisons C-C du benzène à celles de l'éthane et de l'éthylène :



1,54 Å



1,39 Å



1,33 Å

Ceci est en accord avec ce que les six (6) électrons π sont repartis entre les six (6) liaisons C-C.

Examinons maintenant les preuves thermochimiques concernant les liaisons dans le benzène.

- La chaleur dégagée lors de l'hydrogénation des oléfines ou alcènes ou hydrocarbures éthyléniques de diverses structures est presque contante (-119,6 kJ/mole). Durant le processus d'hydrogénation, les liaisons H-H et C=C se rompent et remplacées par deux (2) liaisons C-H et C-C ; si donc il y avait réellement trois (3) doubles liaisons dans le benzène :

ΔH pour la réaction :

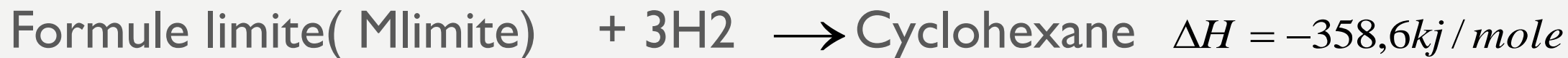
Benzène + 3H₂ → cyclohexane serait égale à (-119,6) x 3 = - 358,8 kJ/mole
or la valeur trouvée expérimentalement est

$\Delta H_{\text{exp}} = - 208,2 \text{ kJ/mole}$.

La différence : $E_{\text{résonance}} = E_{\text{réelle}} - E_{\text{limite}} = (-208,2) - (-358,6) = 150,4 \text{ kJ/mole}$

Remarque : la différence entre l'énergie d'une des formes limites et l'énergie de la structure réelle (mesurable à partir de sa chaleur de combustion ou d'hydrogénation) s'appelle énergie de résonance. Cela signifie que le benzène est plus stable qu'il ne serait s'il contenait trois (3) doubles liaisons. La délocalisation entraîne toujours la stabilisation : la molécule réelle est plus stable que chacune des formes limites, prises isolément ne le serait. D'une façon générale, un processus de réaction qui apporte ou étend une possibilité de délocalisation électronique est toujours favorisée par rapport à un processus qui supprime ou restreint cette possibilité.

Remarque



Or la chaleur de ces réactions se calcule par la loi de HESS :

$$\Delta H' = \Delta H_{\text{fcyclo}} - \Delta H_{\text{fréelle}} = -208,2 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{fcyclo}} - \Delta H_{\text{flimite}} = -358,6 \text{ kJ/mole}$$

On tire :

$$\Delta H_{\text{fréelle}} = \Delta H_{\text{fcyclo}} + 208,2$$

$$\Delta H_{\text{flimite}} = \Delta H_{\text{fcyclo}} + 358,6$$

Quelque soit la valeur de ΔH_{fcyclo} on voit que $\Delta H_{\text{fréelle}}$ est toujours inférieure à $\Delta H_{\text{flimite}}$; ce qui montre bien que la molécule réelle est plus stable que chacune des formes limites prises isolément.

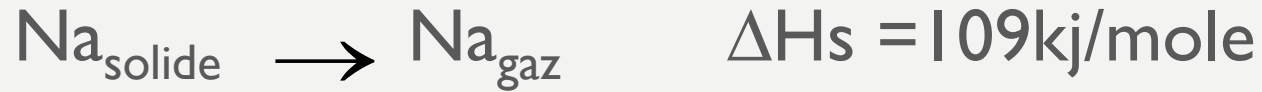
3.1.9. Energie d'un cristal ionique : énergie réticulaire , Cycle de Born Haber

Lorsqu'on fait réagir du chlore gazeux sur du sodium métallique afin d'obtenir du chlorure de sodium cristallisé, la chaleur mise en jeu que l'on peut mesurer expérimentalement s'appelle l'enthalpie de formation, ΔH_f .



Ceci correspond à un bilan global que l'on peut décomposer en étapes successives ; l'étude de ces différentes étapes, c'est-à-dire l'analyse de l'enthalpie de formation des composés ioniques est appelée cycle de B. H.

I) sublimation de Na solide :



2) Ionisation de Na_{gaz}



II) Dissociation de la molécule de chlore



2) Affinité électronique



A ce stade le bilan énergétique est :

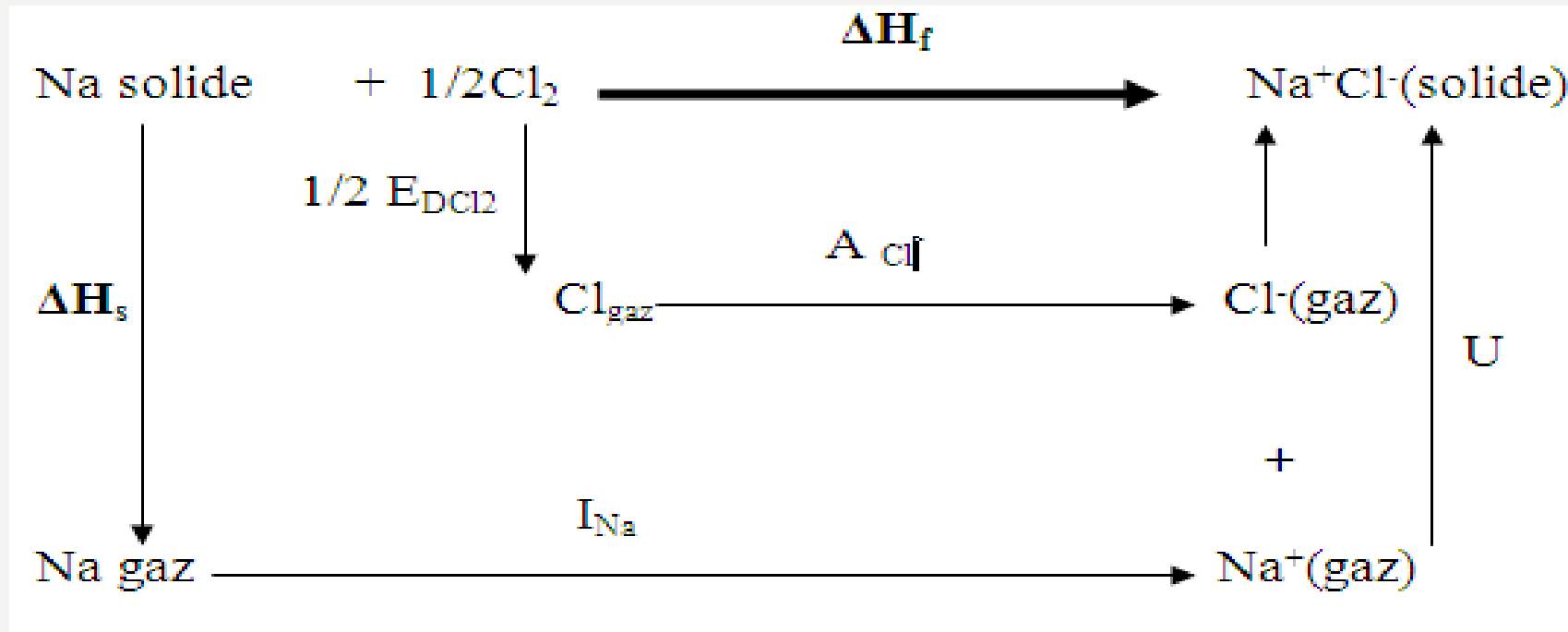
$\text{Na solide} + 1/2\text{Cl}_2\text{gaz} \rightarrow \text{Na}_{\text{gaz}}^+ + \text{Cl}_{\text{gaz}}^- \quad \Delta H = 109 + 493 + 120 - 369 = 353 \text{ kJ/mole}$
; ce qui revient à dire qu'il faut fournir 353 kJ/mole à une (1) mole de Na cristallisé et 1/2 mole de chlore gazeux pour obtenir un ion-gramme de Na^+ et un ion-gramme de Cl^- séparés. En faisant réagir les mêmes quantités de Na et de chlore on constate que la chaleur de réaction correspond à $\Delta H_f = -410 \text{ kJ/mole}$

La formation de NaCl à partir des ions gazeux isolés doit correspondre donc à un dégagement d'énergie tel que :

$$E_r = U = \Delta H_{f\text{NaCl}^-+} - [\Delta H_{f\text{Na}^+\text{gaz}^+} + \Delta H_{f\text{Cl}^-\text{gaz}}]$$

$$\Delta H_f = -410 = 352,8 + U \quad U = -410 - 352,8 = -762,8 \text{ kJ/mole.}$$

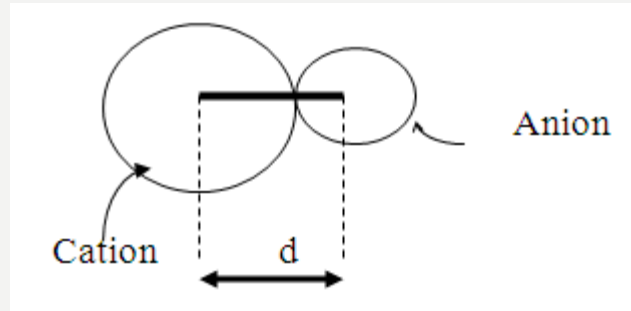
On représente schématiquement ces différents stades de la manière suivante.



$$\Delta H_f = (\Delta H_s + I_{Na}) + (1/2 E_{DCI_2} + A_{Cl^-}) + U$$

U est appelée Energie Réticulaire ; c'est donc l'énergie dégagée par le système lorsqu'on obtient une mole de produit ionique cristallisé à partir des ions gazeux isolés. On l'explique par l'attraction coulombienne des ions de charge opposée.

Pour une paire d'ions : $E_{attr} = \frac{(+Z_C)(-Z_a)}{4\pi\epsilon_0 d} e^2$; d = distance entre les 2 noyaux des deux (2) ions.



Pour une mole de cristal ionique :

$$U = N.A.E_{attr}$$

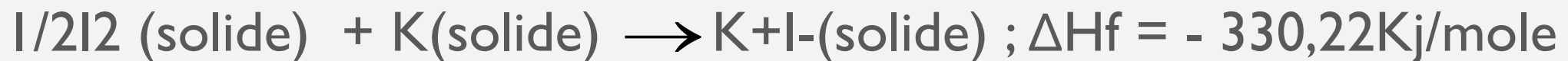
A = Constante de Madelung : sa valeur numérique dépend de l'arrangement des ions dans le cristal ; en première approximation on peut confondre l'énergie réticulaire et l'énergie de liaisons des ions dans le cristal.

Propriétés des composés ioniques

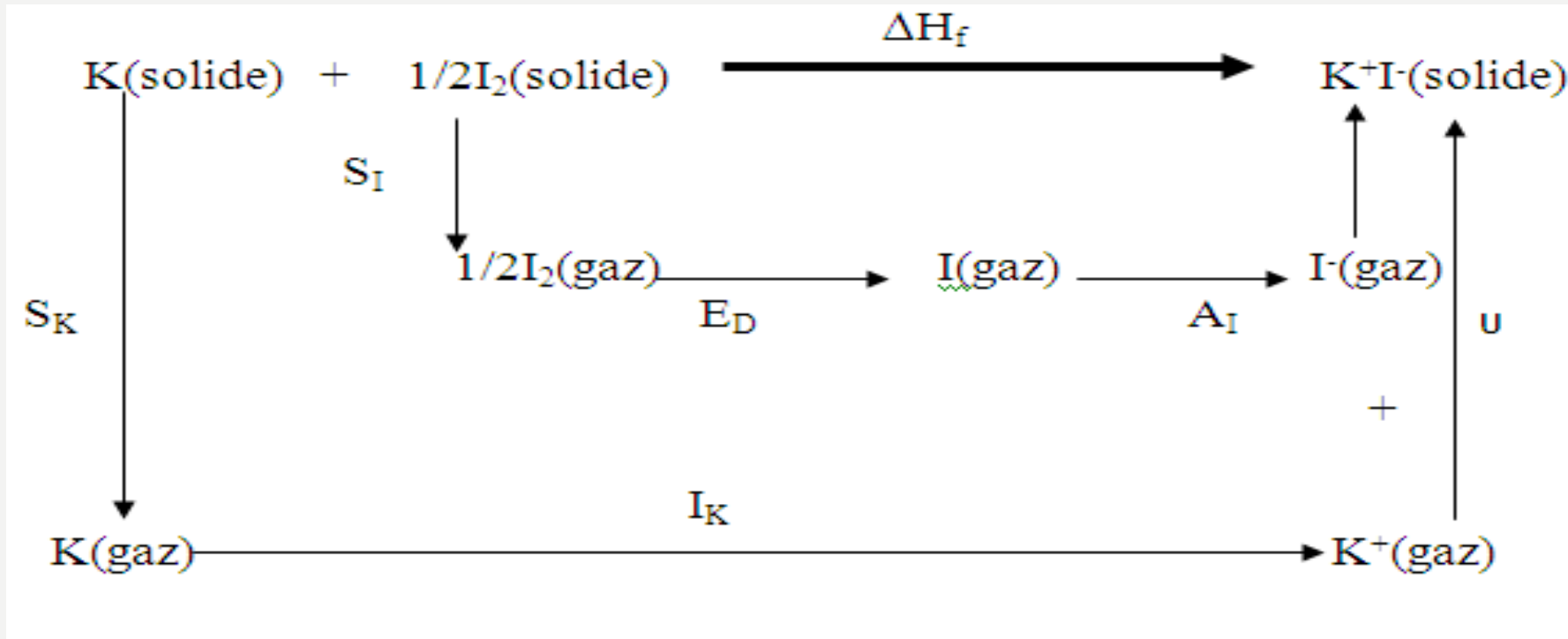
Plus les liaisons seront solides, plus il faudra apporter d'énergie pour les rompre ; en outre il n'y a pas à l'état solide mobilité des électrons, de ce fait les cristaux sont-ils durs, difficiles à déformer, brillants non conducteurs (sauf s'ils sont fondus ou en solution dans un solvant polaire. Les Températures de fusion et d'ébullition seront élevés.

Exercice

Faire un schéma du Cycle de B.H. pour l'iodure de potassium (KI) et calculer l'affinité électronique de l'iode. Données : *Energie réticulaire du cristal KI = $U = -631,2 \text{Kj/mole}$; *Chaleur de sublimation du potassium (K) = $S_k = 87,8 \text{Kj/mole}$; *Chaleur de sublimation de la molécule-gramme d'iode $I_2 = 43,5 \text{Kj/mole}$, *Energie de dissociation de la molécule-gramme d'iode $I_2 = 150,3 \text{Kj/mole}$; *Potentiel d'ionisation du potassium = $4,35 \text{Volts} \Rightarrow E_i = 4,35 \text{eV}$ = pour un (I) atome de potassium et pour N atomes on aura : $I_K = 4,35 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 419,3 \text{Kj/mole}$; *Variation d'enthalpie de la réaction suivante :



Solution



L'équation correspondant au cycle est la suivante :

$$\Delta H_f = (S_K + I_K) + (S_I + E_D + A_I) + U$$

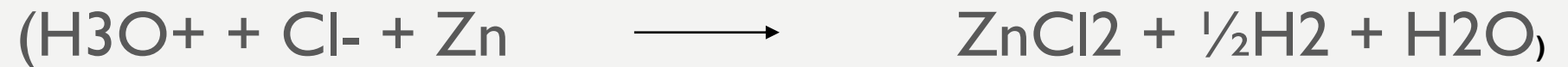
$$-330,22 = (87,8 + 419,3) + (43,5 + 150,9/2 + A_I) + -631,2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A_I = -324,77 \text{ Kj/mole}$$

IV. Deuxième principe de la thermodynamique:

Dans la nature les transformations chimiques ou physiques se font selon un sens bien déterminé.

- un gaz contenu dans un certain volume, puis mis en relation avec un récipient vide occupe spontanément tout le volume qui lui est offert.
- Deux corps portés à des températures différentes, puis mis en contact, de l'énergie calorifique est transférée par le corps le plus chaud au corps le plus froid jusqu'à ce que les deux températures s'égalisent.
- Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution HCl, il se forme de ZnCl₂ et H₂



Toutes ces transformations sont spontanées, elles sont dites naturelles. Les transformations inverses par contre ne sont pas spontanées :

- Un gaz ne se comprime pas spontanément,
- Un corps froid ne cède pas de l'énergie calorifique à un corps chaud en se refroidissant, tandis que s'élèverait la température du corps chaud ;
- Enfin du chlorure de zinc en présence d'hydrogène ne se transforme pas en acide chlorhydrique et en zinc.

Or il est important en chimie de connaître les critères qui permettent de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément et de déterminer les proportions des produits formés. Cela nécessite l'introduction d'une nouvelle fonction : Entropie (S) $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

En effet les variations d'énergie interne (ΔU) ou enthalpie (ΔH) qui accompagnent une réaction chimique ne sont pas un des critères qui permettent de prévoir le sens d'une réaction. Des réactions chimiques spontanées peuvent aussi bien être exothermique qu'endothermique :



D'après le premier principe, on sait que si par exemple la réaction (2) correspond à un dégagement de 844 Kcal, la réaction inverse correspond à l'absorption de 844 Kcal, mais ceci ne nous dit pas quelle est de ces deux réactions la réaction spontanée ?

Le 1er principe n'exclut pas non plus qu'un corps froid puisse céder de la chaleur à un corps chaud puisqu'il affirme la conservation de l'énergie.

4.1 Fonction entropie S

On définit la fonction entropie S (Unité de S : J mol⁻¹ K⁻¹) par :

$$dS = dQ / T$$

$$\Delta S = \int dQ / T$$

Cette fonction est aussi une fonction d'état. La variation ΔS de cette fonction pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru. A pression constante :

$$dS = dQ_P / T = C_P dT / T$$

L'entropie est une mesure du désordre du système : si le désordre augmente S augmente et $\Delta S > 0$, si le désordre diminue S diminue et $\Delta S < 0$.

➤ Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique

L'entropie d'un système isolé qui n'échange rien avec l'extérieur ne peut que croître. L'entropie et le désordre de l'univers ne peuvent qu'augmenter. Pour mettre de l'ordre quel part on est toujours obligé de créer un plus grand désordre autre part.

Supposons une transformation réversible infinitésimale au cours de laquelle un système échange avec le milieu extérieur, qui est à la température T , une énergie calorifique dQ_{rev} . La variation d'Entropie au cours de cette transformation est définie par :

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

S est fonction d'Etat et dS est une différentielle totale exacte :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (1)$$

Si la transformation réversible est effectuée à T constante :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{rev}$$

Qrev = quantité totale d'énergie calorique échangée.

Dans le cas d'une transformation irréversible (processus spontané) effectué à T constante.

$$dS \succ \frac{dQ_{irr}}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{Q_{irr}}{T} \quad (2)$$

La variation d'entropie qui accompagne la transformation d'un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Elle est indépendante du chemin suivi : elle est la même que le processus soit réversible ou irréversible. Mais il résulte des relations (1) et (2) que la valeur de l'énergie calorifique échangée n'est pas la même lorsqu'un processus est réalisé à une température de façon réversible ou irréversible. On a donc pour toute transformation amenant un système de même état initial (1) au même état final (2).

$$(S_2 - S_1)_{rev} = (S_2 - S_1)_{irr} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$(S_2 - S_1)_{rev} = (S_2 - S_1)_{irr} \succ \frac{Q_{irr}}{T}$$

Le 2 ème principe implique donc

$$\frac{Q_{irr}}{T} \prec \frac{Q_{rev}}{T}$$

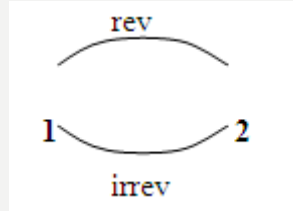
$$Q_{irr} \prec Q_{rev}$$

Lorsqu'on veut déterminer la variation d'entropie ΔS qui accompagne un processus irréversible, on se base sur le fait que l'entropie est une fonction d'état. On doit alors imaginer un processus réversible dont les états initial et final soient les mêmes que ceux du processus irréversible et calculer ΔS d'après l'expression :

$$\Delta S = \int_{\text{état-initial}}^{\text{état-final}} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Remarque

Imaginons le même changement produit une fois de façon réversible et de nouveau de façon irréversible à T constante nous pouvons écrire :



$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = Q_{irrev} + W_{irrev}$$

(Puisque U est une fonction d'état)

D'après nos conventions nous avons démontré que

$$W_{irrev} \succ W_{rev} \Rightarrow W_{irrev} - W_{rev} \succ 0$$

D'où

$$W_{irrev} - W_{rev} = Q_{rev} - Q_{irrev} \succ 0 \quad \text{ou bien} \quad Q_{rev} \succ Q_{irrev}$$

Application du 2^{ème} Principe au cas des systèmes isolés

Dans ce cas il n'y a pas d'échange calorifique avec le milieu extérieur :

Si le système est le siège d'une transformation réversible, la variation d'entropie est nulle

$$Q_{\text{rev}} = 0 \quad \Delta S = 0$$

Si la transformation est spontanée, la variation d'entropie est positive

$$Q_{\text{irrev}} = 0 \quad \text{entraîne } \Delta S > 0$$

Pour les systèmes isolés, les processus interdits sont ceux pour lesquels la variation d'entropie est négative.

Le 2ème principe de la thermodynamique peut alors s'énoncer sous la forme suivante, dans laquelle l'univers a été choisi comme exemple de système isolé.

« Il existe une fonction S appelée entropie qui est une fonction d'état telle que

$$dS = \frac{dQ_{rév}}{T}$$

- Dans un processus réversible, l'entropie de l'univers reste constante ;
- Dans un processus irréversible, l'entropie de l'univers croît ;
- L'entropie de l'univers ne peut jamais décroître ».

Remarque :

Pour un système non isolé une décroissante de l'entropie au cours d'une transformation est tout à fait possible. Cette diminution de l'entropie du système sera alors compensée par une augmentation de l'entropie du milieu extérieur. Ceci se démontre si l'on associe le système étudié au milieu extérieur, ce qui constitue un système isolé.

La variation d'entropie de l'ensemble est la somme des variations d'entropie du système ($\Delta S_{\text{système}}$) et du milieu utilisé (ΔS_{ext}).

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

D'où

$$-\Delta S_{\text{syst}} \leq \Delta S_{\text{ext}}$$

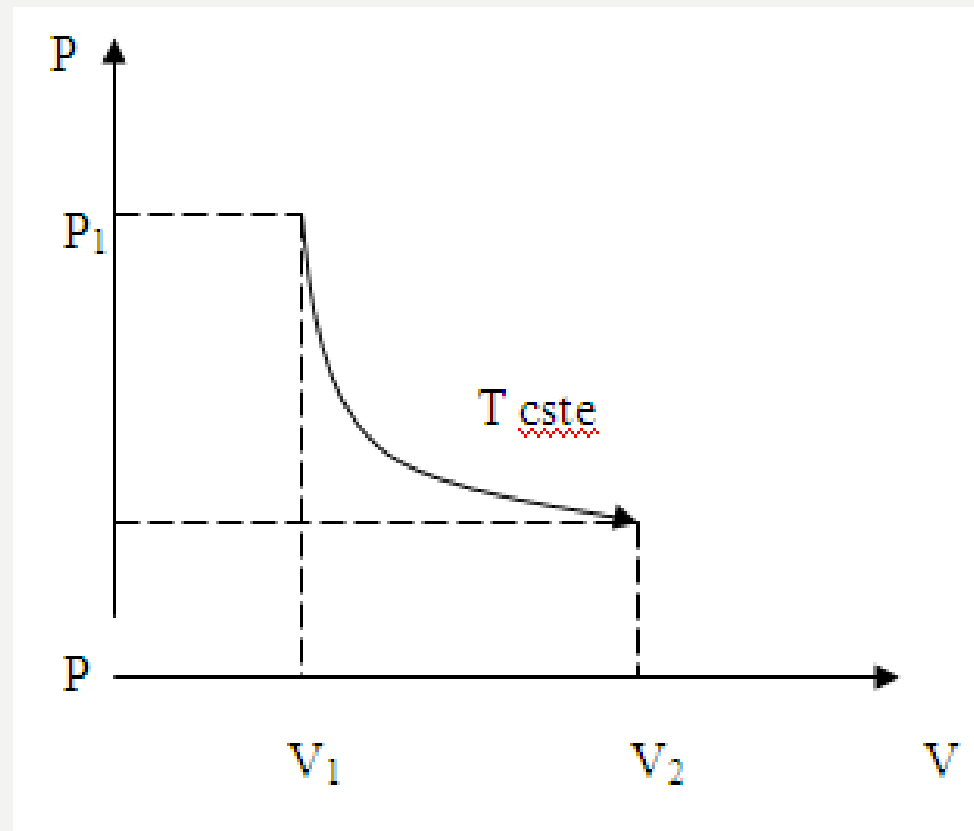
Si ΔS_{syst} est positif on aura
 $-\Delta S_{\text{syst}} > 0$ et $\Delta S_{\text{ext}} > 0$.

Les principes de la thermodynamique sont des expressions générales de découvertes expérimentales.

- le premier principe affirme que l'énergie interne est une fonction d'état, nier sa validité vaudrait à affirmer qu'il est possible de créer de l'énergie ;
- pour prouver le 2ème principe, on démontre que le nier impliquerait que les gaz puissent se comprimer spontanément et que la chaleur puisse aller spontanément des régions aux régions chaudes.

4.2. Calculs d'entropie

a) Calculons la variation d'entropie qui accompagne l'expansion isotherme réversible d'un gaz parfait.



$$\Delta U = 0 = Q_{rev} + W_{rev}$$

Si l'expansion est réversible et isotherme

$$Q_{rev} = -W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Dans une expansion réversible, le gaz absorbe une quantité de chaleur Q_{rev} , de sorte sa variation d'entropie est :

$$\Delta S_{gaz} = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

L'environnement, (un thermostat à la température T), perd une quantité de chaleur égale Q_{rev}

$$\Delta S_{env} = -\frac{Q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La variation globale d'entropie est

$$\Delta S_t = \Delta S_{gaz} + \Delta S_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} - \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

Comme le requiert le 2ème principe $\Delta S = 0$ pour un processus réversible. Considérons maintenant l'expansion isotherme irréversible de V_1 à V_2 , comme S est une fonction d'état, ΔS pour le gaz est indépendante du parcours suivi de sorte que nous pouvons écrire :

$$\Delta S_{gaz} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Si l'expansion est effectuée contre une force extérieure nulle

$W = 0$, $\Delta U = 0$, $Q = 0$, par conséquent l'environnement ne perd pas de l'énergie : $\Delta S_{env} = 0$

La variation globale est

$$\Delta S = \Delta S_{env} + \Delta S_{gaz} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 > 0$$

$\Delta S > 0$ si $V_2 > V_1 \rightarrow$ expansion

L'entropie de l'univers augmente comme le requiert le 2ème principe.

Nous pouvons maintenant examiner la possibilité d'une compression isotherme spontanée d'un gaz parfait de V_1 à V_s .

La variation d'entropie du gaz serait :

$$\Delta S_{gaz} = nR \ln \frac{V_s}{V_1} \text{ est négatif puisque } V_s < V_1$$

Si la compression est spontanée elle doit s'effectuer sans influence extérieure

$$\Delta S_{env} = 0 \quad (\text{puisque } W = 0 \text{ et } Q = 0)$$

Ainsi la variation totale d'entropie :

$$\Delta S_{gaz} = nR \ln \frac{V_s}{V_1} + 0 < 0$$

Comme la variation totale d'entropie de l'univers est négative cette compression spontanée est impossible d'après ce deuxième principe voudrait dire qu'un gaz pourrait se comprimer spontanément, ce qui ne s'observe jamais. Il existe une autre application du critère de l'entropie pour un processus spontané. On réunit pendant un instant deux corps dont les températures respectives T_c et T_f ($T_c > T_f$) (cf Mahon p. 316).

4.3. Détermination des entropies ou de leurs variations

4.3.1 Cas de gaz parfait

$$dQ_{rév} = C_p dT + h dP$$

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Gaz parfait : $h = -V = -\frac{RT}{P}$

$$dQ_{rév} = C_p dT - V dP$$

$$dS = \frac{dQ_{rév}}{T} = \frac{C_p}{T} dT - V \frac{dP}{T}$$

Mais $V = \frac{RT}{P}$

Soit $\int dS = \int C_p \frac{dT}{T} - R \int \frac{dP}{P}$

Lorsque C_p ne varie pas avec T , l'intégration donne :

$$S = C_p \ln T - R \ln P + S_o$$

La détermination de S_0 n'est immédiate, mais la variation ΔS entre deux états A et B donne :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Si C_p varie avec T , on aura

$$\Delta S = \int (\alpha T^2 + \beta T + \gamma) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Soit

$$\Delta S = \frac{\alpha}{2} (T_B^2 - T_A^2) + \beta (T_B - T_A) + \gamma \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

4.3.2 Variation d'entropie des corps condensés

a) Il n'y pas de changement de phase

Le terme relatif à la pression est généralement négligeable

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \Rightarrow \int_{S_0}^{S_T} dS = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

Soit

$$S_T = S_0 + \int_0^T C_p d \ln T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

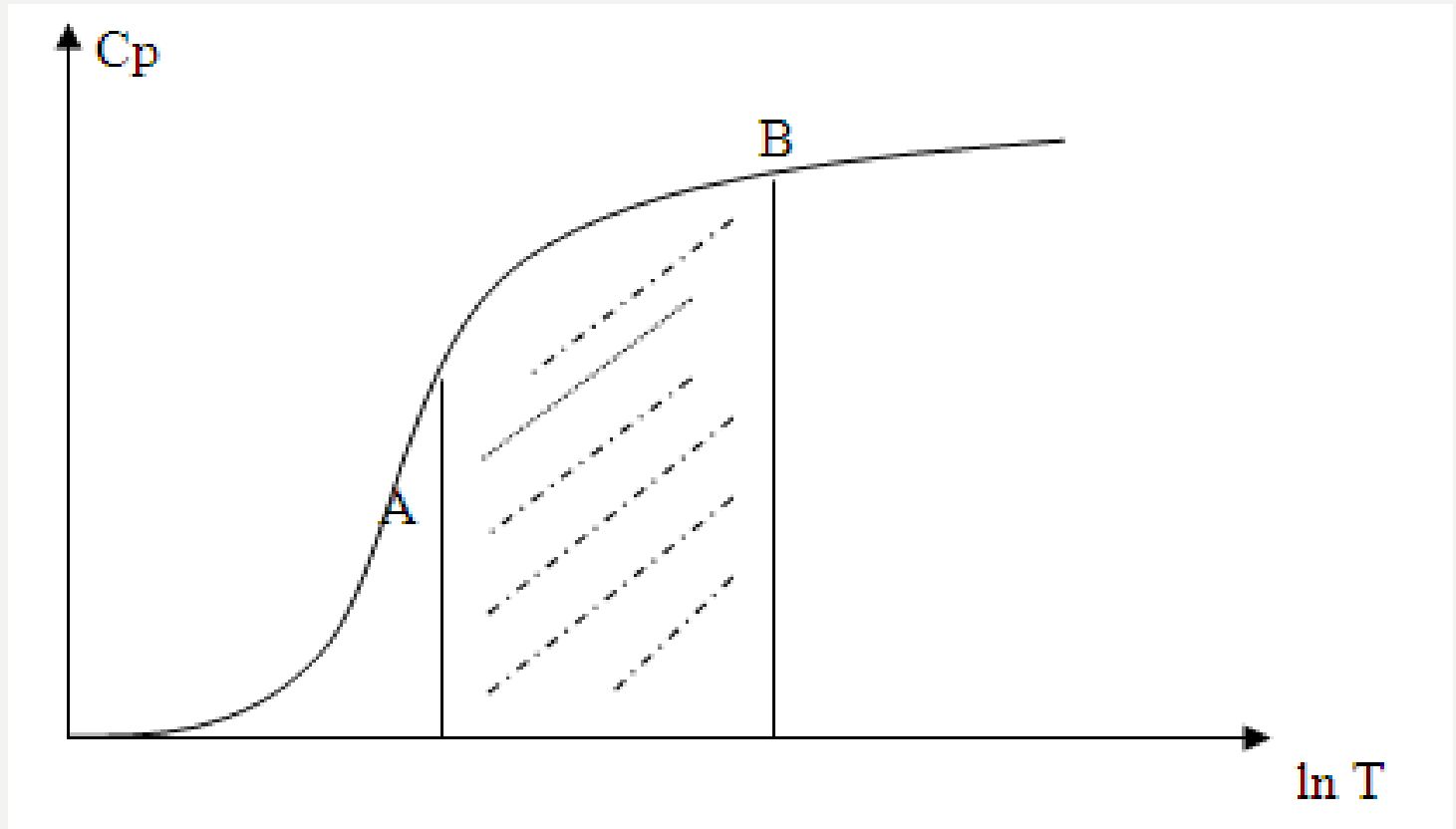
- Si C_p est constant approximativement entre les deux états, on obtient

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} = 2,303 C_p \log \frac{T_B}{T_A}$$

- Si C_p est variable avec T , on peut encore effectuer l'intégration analytique si cette variation est représentable par une formule empirique, sinon on effectue l'intégration graphique : on porte sur un graphique $C_p = f(\ln T)$ ou

$$\frac{C_p}{T} = f(T)$$

$$dS = \int C_p d \ln T = \int \frac{C_p}{T} dT$$

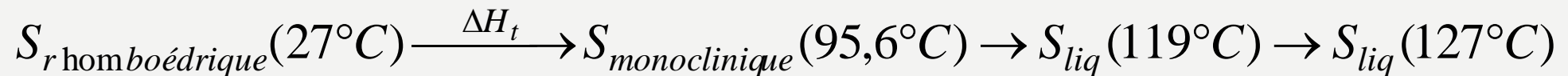


b) Il y a un changement de phase

La pression étant donnée, le changement de phase a lieu à T fixe (fusion, solidification, sublimation, transformation allotropique). $Q_{\text{rév}}$ est alors égale à la chaleur (Enthalpie) de changement d'état .

Cette variation supplémentaire (toujours plus grand que 0) dans le cas de fusion ou vaporisation doit s'ajouter aux autres variations précédentes le changement d'état ou leur succédant ?

Exemple du soufre :



$$\Delta S = \int_{300}^{368,6} Cp \frac{(S_{Rh})}{T} dT + \frac{\Delta H_t}{368,6} + \int_{368,6}^{392} \frac{Cp(S_{Mono})}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{392}^{410} \frac{Cp(liq)}{T} dT$$

Cas des solides

La chaleur spécifique atomique est voisine de 6,4 calories (loi de Dulong et Petit) aux températures élevées. Elle diminue très rapidement aux basses températures et semble s'annuler avant qu'on atteigne le 0 absolu. Entre 0 et 15K elle obéit à l'équation de Debye.

$$C_v = kT^3$$

k = constante déterminée à la plus basse température possible.

V. Troisième Principe

L'entropie d'une substance ne peut-être connue en valeur absolue, en raison de la valeur inconnue de la constante d'intégration S_0 .

$$S_T = S_0 + \int_0^T C_p d \ln T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

On porte $C_p = f(\ln T)$ entraîne la mesure de l'aire entre 0 et 15K on s'aidera de la loi de Debye.

5.1 Cycle de CARNOT

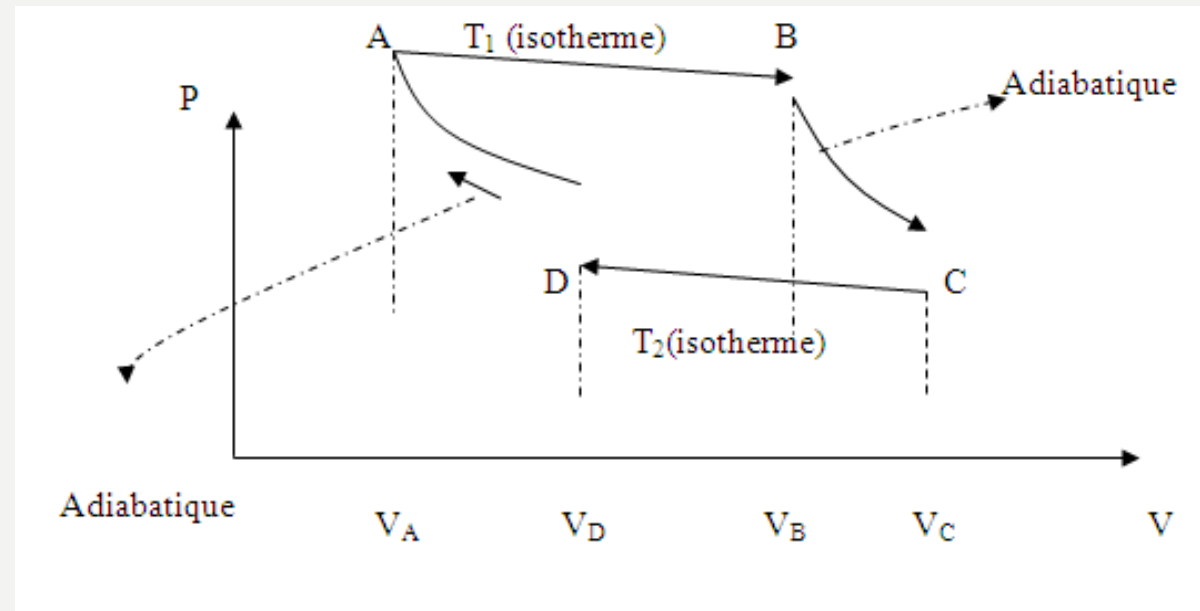
C'est un cycle réversible fonctionnant entre deux températures T_1 et T_2 ,

Il comporte donc ;

- 2 isothermes aux températures T_1 et T_2 ;
- 2 adiabatiques.

Le rendement pour un cycle réversible étant indépendant du système matériel employé, le plus simple consiste à utiliser comme fluide un gaz parfait.

Le cycle est représenté graphiquement par un diagramme dit de Clapeyron : $P = f(V)$



Le cycle est décrit dans le sens des flèches A, B, C, D, A et le système se comporte comme moteur.

Evaluons le rendement du cycle : nous allons appliquer le premier principe à chacun des processus de CARNOT.

1) Détente isotherme A-B à la température T_1 du volume V_A au volume V_B
 T étant constante : $du = dQ + dW = 0$

$$\int_A^B dW = -\int_A^B PdV = -RT_1 \int_A^B \frac{dV}{V} \qquad W_{AB} = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Comme $dQ = -dW$, la quantité de chaleur Q_1 fournie par la source chaude au système est :

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

2) Détente adiabatique BC de la température T_1 à la température T_2 du volume V_B au V_C

Comme ici $Q_{BC} = 0$

$$dU = dW = C_V dT$$

$$\text{et } W_{BC} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\text{Soit } W_{BC} = C_V(T_2 - T_1)$$

3) Compression isotherme CD à la température T_2 du volume V_C au volume V_D

$$dU = dQ + dW$$

$$\int_C^D dW = -RT_2 \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V}$$

Soit

$$Q_2 = -W_{CD} = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Q2 la quantité de chaleur échangée (cédée).

4) Compression adiabatique DA de la température T2 à la température T1

$$Q_{DA} = 0$$

$$dU = dW = C_v dT$$

$$\text{Soit } W_{DA} = C_v(T_1 - T_2)$$

Calculons le travail total échangé au cours du cycle :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

Remarquons que :

$$W_{BC} + W_{DA} = C_v(T_2 - T_1) + C_v(T_1 - T_2) = 0$$

Donc

$$W = W_{AB} + W_{CD} = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Division Q1 par Q2

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}} \quad (1 ; 1)$$

Si on applique la relation des adiabatiques

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma}$$

Ou

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-(\gamma-1)} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

Soit

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = Cte$$

On a donc dans notre cas

$$\begin{cases} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases}$$

En divisant membre à membre ces deux relations, on tire :

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

En prenant les ln :

$$\ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{V_C}{V_D} = -\ln \frac{V_D}{V_C}$$

Notre relation (1 ; 1) devient alors :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}} = -\frac{T_1}{T_2} \quad (1 ; 2)$$

Cette relation peut être mise sous la forme

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

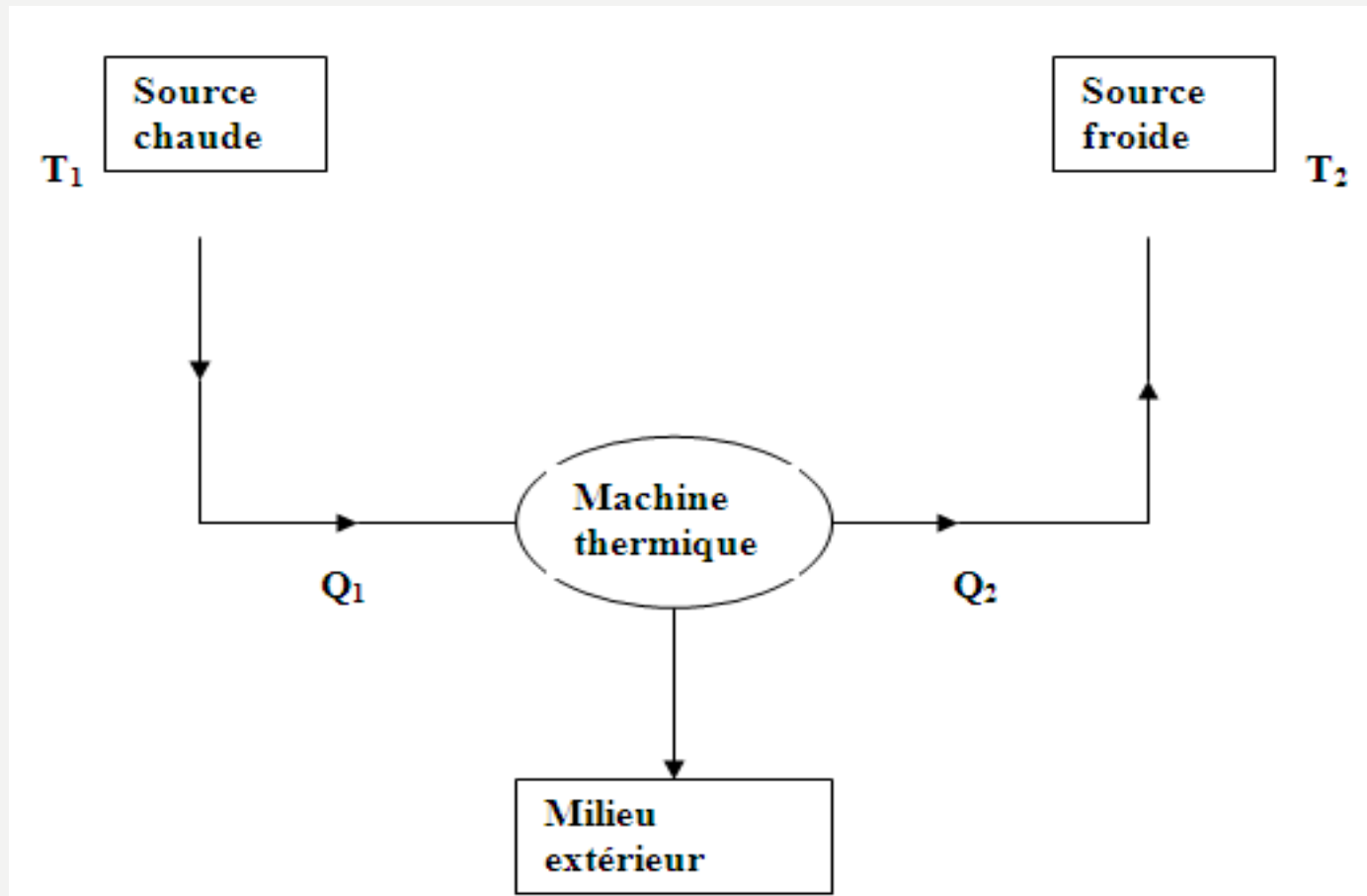
Ce résultat est valable pour tout cycle parcouru réversiblement entre les températures T_1 et T_2 .

Si le cycle n'est pas réversible :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Cas du moteur thermique

Son rôle est de fournir W au milieu extérieur ($W < 0$), en empruntant une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude ($Q_1 > 0$) et en restituant une quantité Q_2 à la source froide ($Q_2 < 0$).



Les deux sources sont supposées d'étendue pratiquement illimitée de telle sorte que leur température ne varie pas au cours des échanges.

Le rendement du moteur : $R = \frac{\text{Travail \cdot fourni}}{\text{Quantité \cdot de \cdot chaleur \cdot reçue}} = -\frac{W}{Q_1}$

On a, d'après le théorème de Carnot

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2 ; 2)$$

Et d'après le premier principe (puisque la transformation est cyclique)

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

Soit $Q_1 + Q_2 = -W$

Le rendement du moteur vaut alors :

$$R = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{avec } Q_2 < 0$$

D'après la relation (2 , 2)

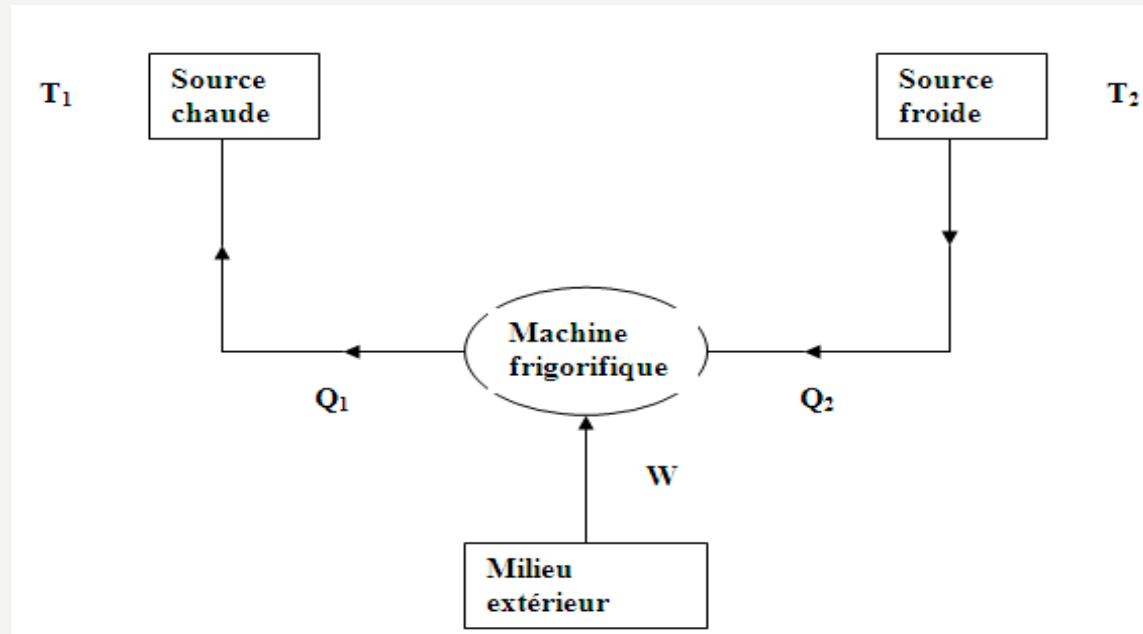
$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

Donc

$$R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

➤ Cas de la machine frigorifique

Son rôle est d'extraire une quantité de chaleur Q_2 à la source froide ($Q_2 > 0$) en recevant une quantité de travail W du milieu extérieur ($W > 0$) et en fournissant une quantité de chaleur Q_1 à la source chaude ($Q_1 < 0$).



On définit le coefficient d'efficacité $\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{\text{Quantité de chaleur extraite}}{\text{Travail reçu}}$

On a ici aussi :

D'après le premier principe :

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

Soit $Q_1 + Q_2 = -W$

Le deuxième principe :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

On a le coefficient d'efficacité :

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{1}{-\left(\frac{Q_1}{Q_2} + 1\right)} = \frac{1}{-\left(\frac{Q_1}{Q_2} + 1\right)} = \frac{1}{-\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)}$$

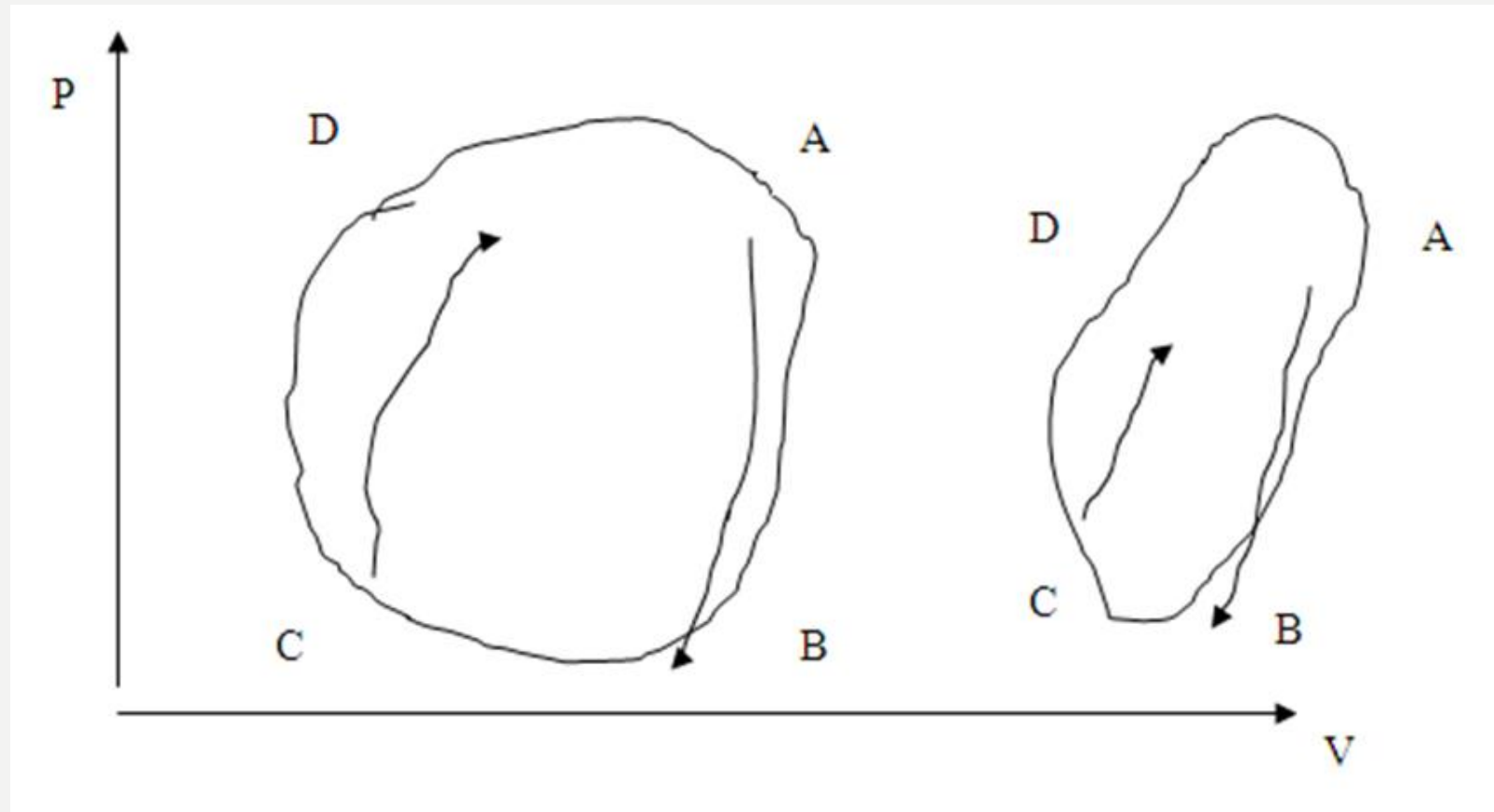
Alors

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

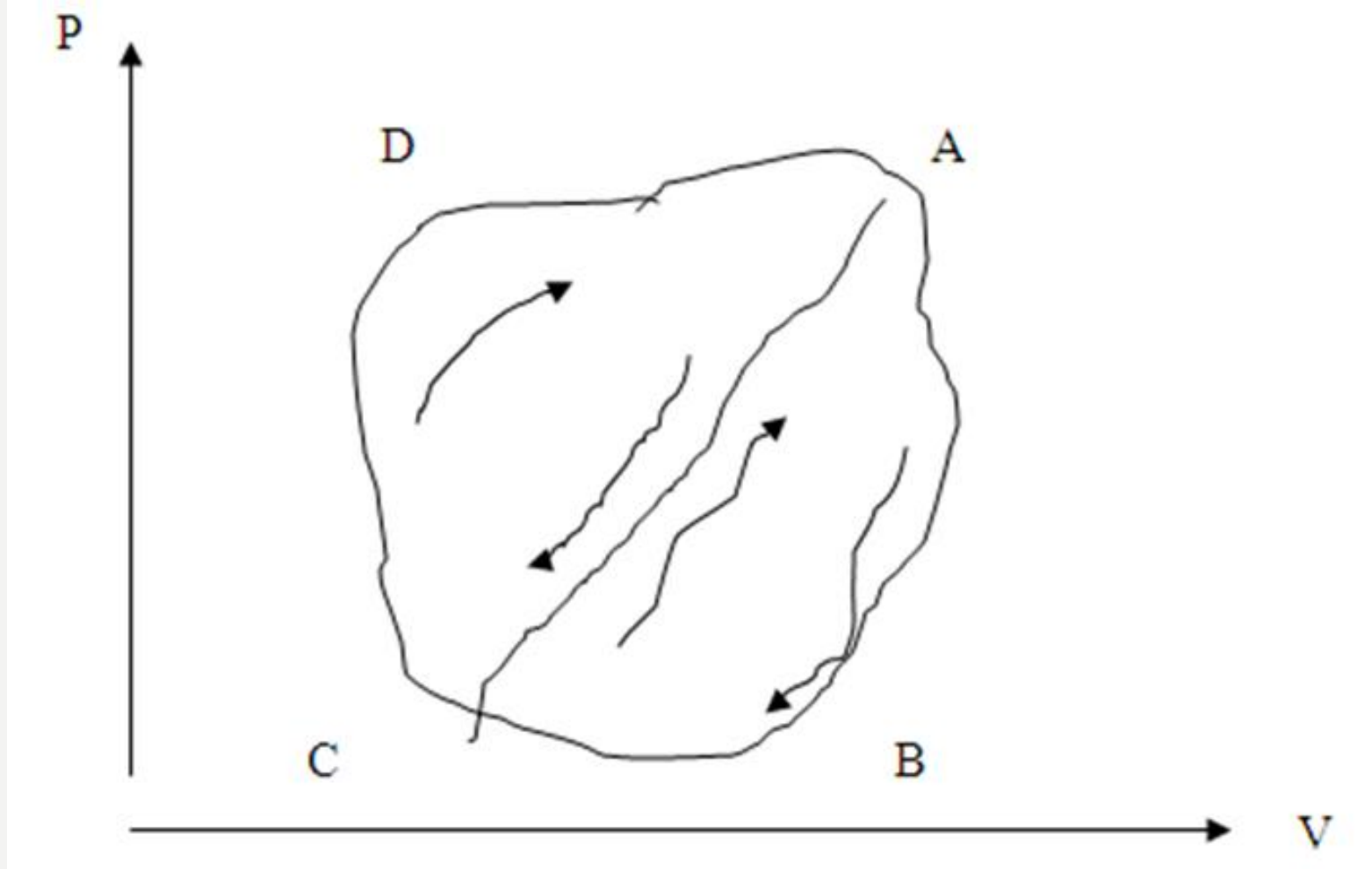
5.2. Généralisation de Clausius

Clausius a généralisé les résultats de Carnot :

- Soit un cycle réversible quelconque dans le sens ABCDA



On peut le décomposer en deux cycles ABCA et ACDA,

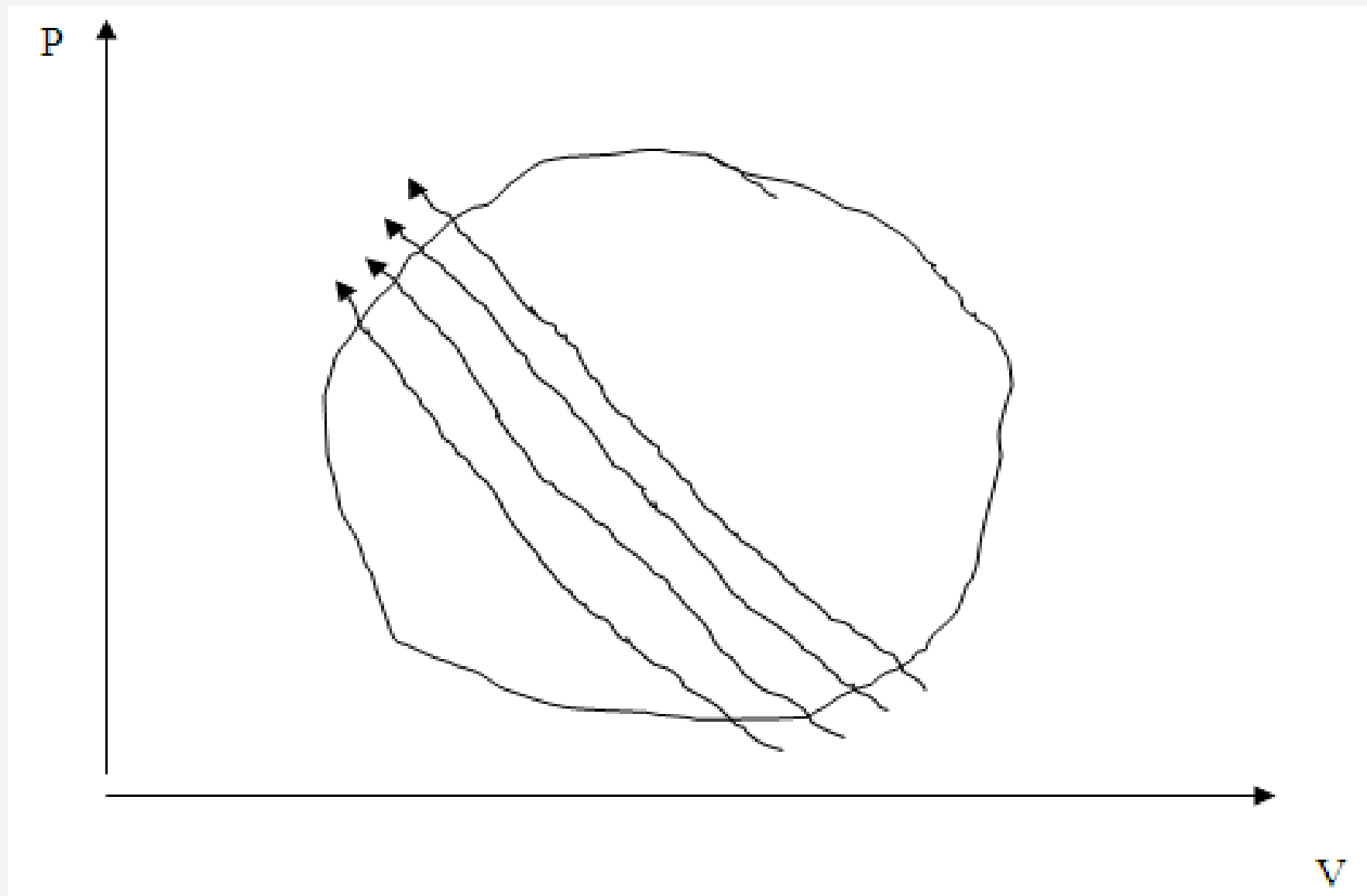


L'ensemble de ces deux cycles est équivalent au premier, car si on les parcourt successivement, on effectue dans les deux sens le trajet AC supposé réversible, de sorte que les deux effets nouveaux s'annulent.

Chacun des cycles partiels peut à son tour être décomposé en deux autres et ainsi de suite.

Un cycle réversible quelconque peut être partagé par une infinité de lignes adiabatiques infiniment voisines. Les segments compris entre deux adiabatiques représentent les isothermes.

Cela revient au total à remplacer le contour continu du cycle par une ligne finement dentée, l'erreur ainsi commise est négligeable.



Pour chacun des cycles infiniment petits on a :

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

dQ_1 et dQ_2 représente les quantités de chaleur échangées par le système pendant qu'il parcourt les deux isothermes.

En faisant la somme d'égalités analogues par tous les cycles infinitésimaux, on obtient la relation : $\int_{\text{rév}} \frac{dQ}{T} = 0$

Enthalpie Libre et Énergie utilisable

I. Introduction

Nous avons vu que dans le cas de système isolés, la variation d'entropie permet de savoir si la réaction est spontanée ou réversible.

$\Delta S > 0 \rightarrow$ processus spontané

$\Delta S = 0 \rightarrow$ processus réversible.

Ces expressions concernent le système et son environnement.

Pour avoir des critères uniquement liés aux systèmes étudiés on introduit deux fonctions thermodynamiques.

- Enthalpie libre $G = H - TS$
- Énergie utilisable $A = U - TS$

VI. Définition de l'enthalpie libre G et de l'énergie utilisable A

6.1. Enthalpie libre

- L'enthalpie libre définie par $G = H - TS = U + PV - TS = A + PV$

C'est une fonction d'état, car une différence de deux fonctions d'état ; le différentiel dG est une différentielle totale exacte (DTE).

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= dQ + VdP - TdS - SdT \end{aligned}$$

Pour une transformation réversible :

$$dQ_{\text{rev}} = TdS$$

$$dG = VdP - SdT \quad (I)$$

Comme dG (DTE) peut être mise sous la forme (en prenant comme variable T et P)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad (2)$$

Par identification entre (1) et (2)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

On en déduit :

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Si on divise chaque membre par T^2 :

$$\frac{G}{T^2} = \frac{H}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Qui peut encore s'écrire :

$$\left(-\frac{H}{T^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2}$$

D'où

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad \text{Relation de GIBBS – HELMHOLTZ}$$

6.2 L'énergie utilisable $A = U - TS$

C'est une fonction d'état :

$$dA = dU - TdS - SdT = dQ - TdS - SdT - PdV$$

Pour une transformation réversible $dQ_{\text{rév}} = TdS \rightarrow dA = -SdT - PdV$

Considérons un système fermé, siège d'une transformation thermodynamique effectuée à T constante : $dA = dU - TdS$ et pour une transformation finie

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Comme dA étant une DTE, elle peut être mise sous la forme :

$$dA = -SdT - PdV \quad (3)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT \quad (4)$$

On en déduit par identification entre (3) et (4)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

On peut retrouver rapidement les propriétés des coefficients calorifiques
 dA étant DTE on peut appliquer le critère d'Euler :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

Or

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV \quad (2)$$

Et l'on a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (3)$$

En égalisant (1) et (3)

$$1 = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

D'après le deuxième principe de la thermodynamique les transformations permises sont telles que :

- pour les processus réversibles

$$dS = \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow TdS = dQ_{\text{rév}} \Rightarrow dQ_{\text{rév}} - TdS = 0$$

- pour les processus irréversibles

$$dS \succ \frac{dQ_{\text{irrév}}}{T} \Rightarrow TdS \succ dQ_{\text{irrév}} \Rightarrow dQ_{\text{irrév}} - TdS \prec 0$$

Si la transformation est effectuée à T et P constantes, on a :

$$dG = dH - TdS$$

et à T et V constants on a :

$$dA = dQ_v - TdS$$

Processus réversibles (T et P constantes)	Processus irréversibles (T et P constantes)
$dQ_p - TdS = 0$	$dQ_p - TdS < 0$
$dH - TdS = 0$	$dH - TdS < 0$
$dG = 0$	$dG = 0$
Et pour une transformation finie	
$Q_p - T\Delta S = 0$	$Q_p - T\Delta S < 0$
$\Delta H - T\Delta S = 0$	$\Delta H - T\Delta S < 0$
$\Delta G = 0$	$\Delta G < 0$
Si la transformation est effectuée à T et V constants	
$dQ_v - TdS = 0$	$dQ_v - TdS < 0$
$dU - TdS = 0$	$dU - TdS < 0$
$dA = 0$	$dA = 0$
Et pour une transformation finie	
$Q_v - T\Delta S = 0$	$Q_v - T\Delta S < 0$
$\Delta U - T\Delta S = 0$	$\Delta U - T\Delta S < 0$
$\Delta A = 0$	$\Delta A < 0$

Les critères d'équilibre seront :

$\Delta G = 0$ pour les transformations à T et P constantes

$\Delta A = 0$ pour les transformations à T et V constants

Et les critères de spontanéité

$\Delta G < 0$ pour les transformations à T et P constantes

$\Delta A < 0$ pour les transformations à T et V constants.

6. 3. Enthalpie libre et évolution des réactions chimiques

$\Delta G = 0 \rightarrow$ processus réversible

$\Delta G < 0 \rightarrow$ processus spontané

$\Delta G > 0 \rightarrow$ le processus ne peut se produire spontanément, c'est la réaction inverse qui a lieu spontanément.

Une variation négative d'enthalpie libre au cours d'une réaction spontanée correspond à une diminution d'enthalpie libre du système étudié ; or un système tend toujours vers un état d'équilibre état pour lequel l'enthalpie libre présente un extremum ($dG = 0$). Lorsqu'un système atteint un état d'équilibre son enthalpie libre est minimale.

- Représentons $G = f(\text{proposition des réactifs ou des produits})$

6.4. Signification physique

Envisageons le cas où l'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur n'est pas seulement de l'énergie mécanique.

C'est par exemple le cas d'une pile, siège d'une réaction d'oxydo-réduction qui fournit de l'énergie électrique au milieu extérieur.

Supposons la transformation réversible et effectuée à T et P constantes.

Le travail $W_{\text{rév}} = W_{\text{mécanique}} + W_{\text{électrique}}$

$$W_{\text{mécanique}} = -P\Delta V$$

Et

$$W_{\text{rév}} = -P\Delta V + W_{\text{électrique}}$$

à T constante la variation d'enthalpie libre est :

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

Or à Pression constante :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

D'où à T et P constantes :

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

Pour une transformation réversible nous avons :

$$\Delta U = W_{\text{rév}} + Q_{\text{rév}}$$

Avec $Q_{\text{rév}} = T\Delta S$

La variation de ΔG devient

$$\Delta G = W_{\text{rév}} + Q_{\text{rév}} + P\Delta V - T\Delta S$$

$$= -P\Delta V + W_{\text{électrique}} + T\Delta S + P\Delta V - T\Delta S = W_{\text{électrique}}$$

$$\Delta G = W_{\text{électrique}}$$

Dans le cas de réaction d'oxydo-réducteur ;

$W_{\text{électrique}}$ = charge électrique mise en jeu la différence de potentiel entre le pôle et le pôle \ominus .

$$W_{\text{électrique}} = nF\Delta E = nNe\Delta E$$

n = nombre d'électron ; F = constante de Faraday.

Pour respecter les conventions de la thermodynamique, dans le cas d'une pile qui fonctionne en générateur de courant électrique, le travail $W_{\text{électrique}}$ doit être négatif.

$W_{\text{électrique}} = -nF\Delta E$ charge d'une mole d'électrons ;

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

6.5 Variation de l'enthalpie libre d'un corps pur avec la température et la pression.

Dans une transformation réversible thermo-mécanique la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

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

Si la transformation est réversible :

$$dU = dQ_{\text{rév}} + dW_{\text{rév}} = TdS - PdV$$

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

$$dG = VdP - SdT$$

- Si la transformation est effectuée à P constante, $dP = 0$; la variation d'enthalpie libre avec la température est alors :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

- Si la température est isotherme $dT = 0$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Envisageons le cas d'une mole d'un gaz parfait qui subit une transformation thermomécanique réversible à T constante, la pression variant de P_1 et P_2 .

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = \Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

Gaz parfait : $V = \frac{RT}{P}$

$$\Delta G = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

L'expression de l'enthalpie libre est encore valable lors d'une transformation irréversible, isotherme, puisque l'enthalpie libre est une fonction d'état. Il suffit qu'on parte du même état initial pour atteindre le même état final. Si la pression initiale est égale à 1 atm, pression correspondant à l'état standard, on aura à la température T :

$$\Delta G_T = G_T^p - G_T^0 = RT \ln \frac{P}{1} = RT \ln P$$

G_T^0 est l'enthalpie libre d'une mole de gaz dans les conditions standard, à la Température T ; $G_T^0 = f(T, \text{nature du gaz})$.

L'enthalpie libre d'une mole d'un gaz parfait à la température T sous la pression P est donc

$$G_T^P = G_T^0 + RT \ln P \equiv \mu_T^P = \mu_T^0 + RT \ln P$$

Ainsi l'enthalpie libre d'une mole de gaz parfait à la température 298k et sous $P = 2\text{atm}$.

$$G_T^{2\text{atm}} = G_T^0 + 1,98 \times 2,30 \log 2 = G_T^0 + 410 \text{cal} / \text{mole}$$

Et la variation

$$\Delta G = G_T^{2\text{atm}} - G_T^0 = 410 \text{cal.mole}^{-1} = 1716 \text{joules}$$

Comme $\Delta G > 0$, cette transformation ne peut – être spontanée. En effet un gaz ne se comprime jamais spontanément.

- La réaction inverse : détente de gaz de 2 atm à 1 atm est accompagnée d'une variation d'enthalpie libre négative :

$$\Delta G = G_T^{2atm} - G_T^0 = -410 \text{ cal.mole}^{-1} = -1716 \text{ joules}$$

En effet la détente d'un gaz est un phénomène spontané.

On a :

Potentiel chimique ou enthalpie libre molaire partielle :

$$G_T^P = G_T^0 + RT \ln P \equiv \mu_T^P = \mu_T^0 + RT \ln P$$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfait :

$$G_T^{P_i} = G_T^0(i) + RT \ln P_i$$

Ou

$$\mu_i(T) = \mu_T^0 + RT \ln P_i$$

G étant une grandeur extensive, s'il y a n_i moles de composé i

$$G = n_i \mu_i = n_i \left(\mu_T^0 + RT \ln P_i \right)$$

$$G = n_i \bar{G}_T^P = n_i \left(\bar{G}_T^0(i) + RT \ln P_i \right)$$

Pour un mélange homogène de différents constituants A, B, C.

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C$$

$$G = n_A \bar{G}_A^P + n_B \bar{G}_B^P + n_C \bar{G}_C^P = \sum_i n_i \bar{G}_i = \sum_i n_i \mu_i$$

Potentiel Chimique du mélange

Dans un système comportant plusieurs constituants pour lequel, l'enthalpie libre fonction d'état est fonction des variables d'état, T et P et du nombre n_i de moles de chaque constituant on a :

$$G = f(T, P, n_i, \dots)$$

dG étant une différentielle totale (DTE) on a :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j, \dots} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} dn_i$$

$\sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i$ représente la variation d'enthalpie due au changement de composition donc à T et P constantes.

$$dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B, n_C, \dots} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A, n_C, \dots} dn_B + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{T, P, n_A, n_B, \dots} dn_C + \dots$$

On appelle potentiel chimique du constituant i dans le mélange

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

En équilibre entre deux phases ;

Considérons deux phases a et b en présence et $(\mu_i)_a$ et $(\mu_i)_b$



Les potentiels chimiques d'un constituant donné i dans chacune d'elles. Si dn_i moles de i passent de a en b , l'énergie libre de b s'accroît de $(\mu_i)_b dn_i$ et celle de a varie de $-(\mu_i)_a dn_i$, car les dn sont égaux et de signe contraire. On a pour la variation totale d'énergie.

$$\Delta G_{T, P} = [(\mu_i)_b - (\mu_i)_a] dn_i$$

Pour exprimer que les deux phases sont en équilibre, on écrira que $\Delta G_{T,P} = 0$.

Or $dn_i \neq 0$ donc $(\mu_i)_a = (\mu_i)_b$.

Le potentiel chimique d'un constituant est le même dans diverses phases en équilibre ; la condition d'équilibre entre deux phases suppose donc :

- même température $T_1 = T_2$;
- même pression $P_1 = P_2$;
- même potentiel chimique $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$.

Fonction Enthalpie Libre G : Application aux réactions chimiques

–Thermochimie

➤ Critères d'évolution (à P=Cte)

Si $\Delta_R G > 0$ transformation thermodynamiquement défavorisée. Réaction non spontanée

Si $\Delta_R G < 0$ Transformation thermodynamiquement favorisée. Réaction spontanée

Si $\Delta_R G = 0$. On est à l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

On se place très généralement dans les conditions standard à $P = 1$ bar, la température est très souvent prise égale à 298 K (25 °C). Dans ces conditions, on définit des valeurs standard de ΔH , ΔS et ΔG qu'on note avec un 0 en exposant à droite pour standard et un R en indice à droite pour réaction :

$$K(25^\circ\text{C}), \Delta_R G^0_{298}, \Delta_R H^0_{298}, \Delta_R S^0_{298}$$

➤ Expression de $\Delta_R G$

On peut montrer que :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$$

Q_R est le “ monôme des activités ” : $Q_R = \prod a_i^{v_i}$

$$a A + b B = c C + d D : Q_R = (a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)$$

T = température absolue en Kelvins (K) : $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$

R = Constante des gaz parfait = $8,31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

L'expression de Q_R est identique à celle de K_R déjà rencontré si ce n'est que les activités utilisées sont les activités initiales au moment du mélange et non comme pour K_R les activités à l'équilibre. Il existe une relation directe entre K_R et $\Delta_R G^0$:

$$\Delta G^0_R = -R T \ln(K_R)$$

En effet

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$$

A l'équilibre chimique on a :

$$Q_R = K_R \text{ et } \Delta_R G = 0 \quad \text{soit } 0 = \Delta_R G^0 + RT \ln K_R$$

K_R est une constante qui ne dépend que de la température.

- Variations de H, S et G et K avec la température (à P = cte):



Variation de H

$$dH = C_p dT \quad : \quad \Delta_R H^0 = \int \Delta_R C_p^0 dT$$

$$\Delta_R C_p^0 = \sum \nu_i C_{p,i}^0 = c C_{p,C}^0 + d C_{p,D}^0 - a C_{p,A}^0 - b C_{p,B}^0$$

En général on fait l'approximation de considérer que les C_{Pi0} sont indépendants de T. On obtient alors après intégration :

$$\Delta_R H(T) = \Delta_R H(T_0) + \Delta_R C_p (T - T_0)$$

$$\Delta_R H^0(T) = \Delta_R H^0(T_0) + \Delta_R C_p^0 (T - T_0) \text{ (Loi de Kirschhoff)}$$

En fait on fait très souvent l'approximation de négliger la variation de H avec T

➤ Variation de S :

$$\underline{dS = C_p dT / T}$$

Par intégration en considérant les C_p constants on obtient :

$$\Delta_R S(T) = \Delta_R S(T_0) + \Delta_R C_p \ln (T / T_0)$$

En fait on fait très souvent l'approximation de négliger la variation de S avec T

➤ Variation de G :

Si on fait l'approximation de négliger les variations de H et S avec T on obtient très facilement :

$$\Delta_R G(T) = \Delta_R H - T \Delta_R S$$

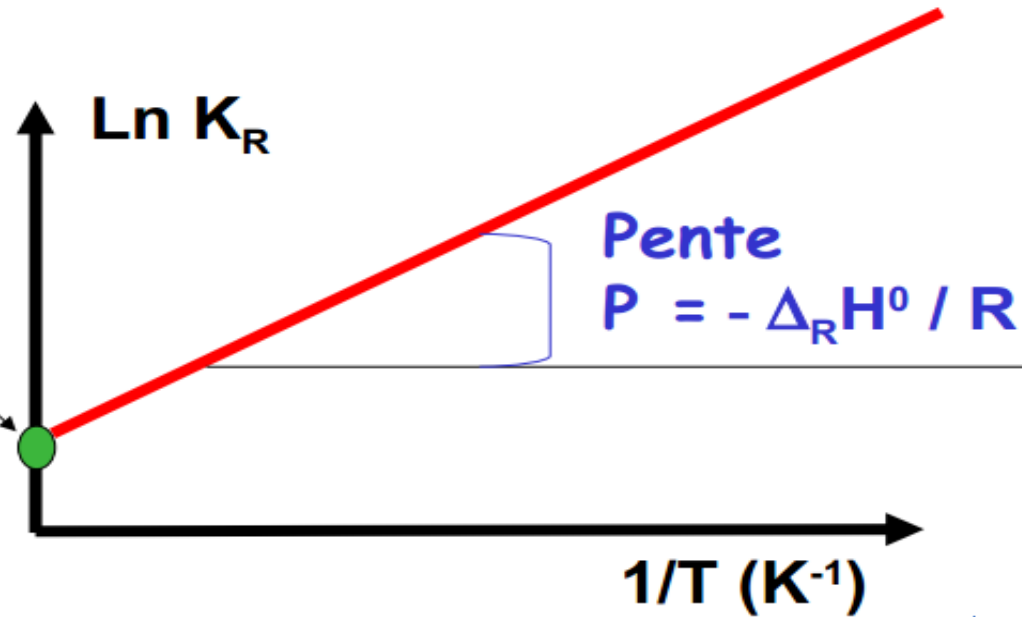
➤ Variation de KR avec T :

$$\Delta_R G^0(T) = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 = -R T \ln K_R$$

$$\ln K_R = - \Delta_R H^0 / R T + \Delta_R S^0 / R$$

Si on porte $\ln K_R$ en fonction de $1/T$ on obtient directement valeurs de $\Delta_R H^0$ et $\Delta_R S^0$

Ordonnée à l'origine
 $O = \Delta_R S^0 / R$



Il suffit donc de connaître la valeur de K_R à deux températures différentes pour connaître $\Delta_R H^0$ et $\Delta_R S^0$

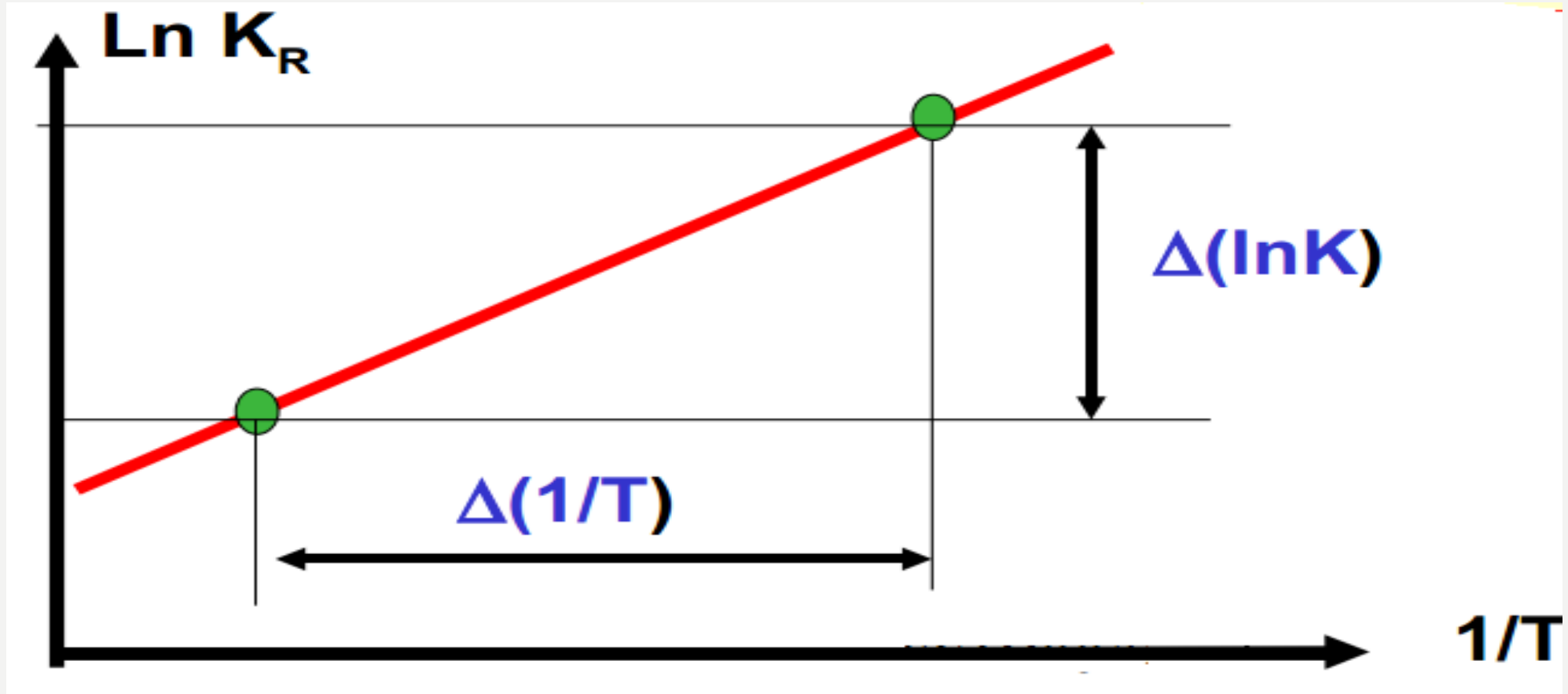
$$\text{Pente : } P = - \Delta_R H^0 / R = \Delta(\ln K) / \Delta(1/T)$$

$$\Delta_R H^0 = - R \Delta(\ln K) / \Delta(1/T)$$

Connaissant $\Delta_R H^0$ on peut ensuite facilement calculer $\Delta_R S^0$

$$-RT \ln K = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$$

$$\Delta_R S^0 = R \ln K + \Delta_R H^0 / T$$



■ Évolution d'un système chimique

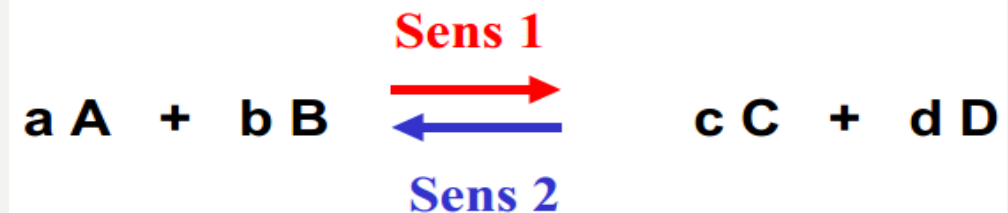
$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$$

$$\Delta_R G^0 = - RT \ln K_R$$

$$\Delta_R G = - RT \ln K_R + RT \ln Q_R$$

$$\Delta_R G = RT \ln (Q_R / K_R)$$

Pour prévoir comment va évoluer un équilibre chimique sous l'effet d'un paramètre expérimental : Variation de température, de pression ou modification du nombre de mole d'un des constituants



Il suffira de regarder comment varie Q_R au cours de la modification étudiée :

Si Q_R diminue ΔR_G diminue et donc l'équilibre se déplace dans le sens 1.

Si Q_R augmente ΔR_G augmente et donc l'équilibre se déplace dans le sens 2.

Si Q_R ne varie pas ΔR_G ne varie pas et donc l'équilibre reste inchangé.

Cette méthode calculatoire de prévision est infaillible mais il existe une méthode qualitative plus rapide d'utilisation.

■ Principe de Le Chatelier

Il s'agit d'une loi de modération :

Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer.

Ainsi, si on ajoute un corps l'équilibre va généralement se déplacer dans le sens de disparition de ce corps.

Inversement si on élimine un corps l'équilibre va se généralement déplacer dans le sens de formation de ce corps. Il existe néanmoins des cas particuliers où l'utilisation de ce principe est délicate et peut être source d'erreurs. En revanche, ce principe permet de prévoir à coups sur l'influence de la pression et celle de la température sur un équilibre.

➤ Influence de la Température

$$\ln K_R = - \Delta_R H^0 / R T + \Delta_R S^0 / R$$

On peut écrire cette relation sous la forme différentielle on dérive par rapport à T :

$$[d (\ln K_R) / dT] = \Delta_R H^0 / R T^2$$

Loi de Vant'Hoff

Cette relation permet de prévoir facilement l'influence de T sur un équilibre.

RT² est un terme obligatoirement positif.

$$\left[\frac{d(\ln K_R)}{dT} \right] = \frac{\Delta_R H^0}{R T^2}$$

$$R T^2 > 0$$

Si $\Delta_R H^0 < 0$ - Réaction exothermique : $d \ln K_R$ et dT sont de signes contraires donc si T augmente K_R diminue (et inversement).

Si $\Delta_R H^0 > 0$ - Réaction endothermique : $d \ln K_R$ et dT sont de même signes donc si T augmente K_R augmente (et inversement).

Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique.

Inversement, un abaissement de température favorise le sens correspondant à la réaction exothermique.

Tout se passe donc comme si l'équilibre cherchait à s'opposer à la variation de T c'est le principe de Le Chatelier.

Si une réaction possède un $\Delta_R H^0$ nul, la température est sans influence sur l'équilibre.



Influence de la Pression

Dans le cas où la réaction n'est pas effectuée à pression constante le principe de Le Chatelier permet de prévoir l'effet d'une variation de pression sur l'équilibre :

L'équilibre cherche à s'opposer à la variation de pression :

- * Si P augmente l'équilibre cherche à la faire diminuer en se déplaçant dans le sens de diminution du nombre de mole gazeuses.
- * Si au cours de la réaction le nombre de mole gazeuse ne varie pas, la pression est sans influence sur l'équilibre.
- * Si P diminue l'équilibre cherche à la faire augmenter en se déplaçant dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.

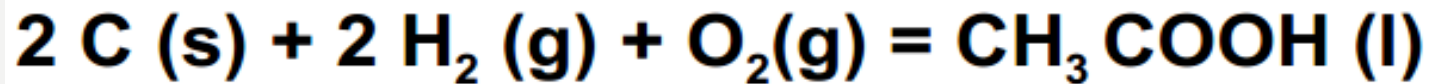
- **Calculs de grandeurs thermodynamiques**

➤ **Réaction de formation standard d'un corps pur :**

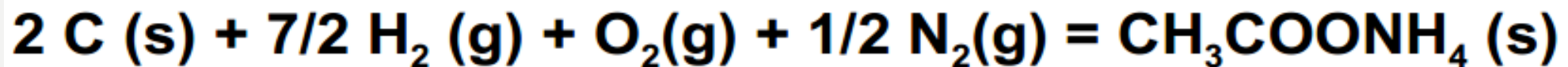
C'est la réaction qui conduit à la formation d'une mole du corps pur dans son état standard sous $P = 1$ bar et à la température considérée à partir des corps simples qui le compose pris eux aussi, dans leur état standard sous $P = 1$ bar et à la température considérée. L'état standard correspondant à l'état le plus stable. (Dans 99 % des cas on se place à $T = 298$ K.)

Exemples (à 298 K)

Acide acétique CH_3COOH



Acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



Pour ces réactions standards de formation on définit des enthalpies de formation standard $\Delta_f H^0$, des entropies de formation standard S_f^0 , et des enthalpies libres de formation standard $\Delta_f G^0$.

Ces grandeurs sont données dans des tables pour tous les corps. On les utilise pour calculer facilement les grandeurs thermodynamiques associées aux réactions chimiques par la relation suivante :

$$\Delta_R X^0 = \sum v_i \Delta_f X^0$$



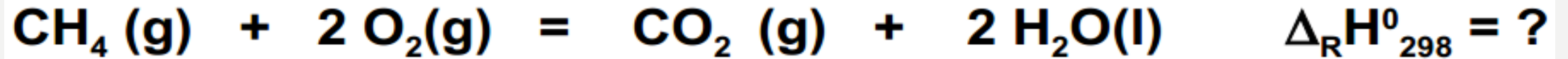
$$\Delta_R H^0 = \sum v_i \Delta_f H^0 = c \Delta_f H^0 (C) + d \Delta_f H^0 (D) - a \Delta_f H^0 (A) - b \Delta_f H^0 (B)$$

$$\Delta_R S^0 = \sum v_i S_f^0 = c S_f^0 (C) + d S_f^0 (D) - a S_f^0 (A) - b S_f^0 (B)$$

$$\Delta_R G^0 = \sum v_i \Delta_f G^0 = c \Delta_f G^0 (C) + d \Delta_f G^0 (D) - a \Delta_f G^0 (A) - b \Delta_f G^0 (B)$$

Remarque : pour les corps qui sont déjà dans leur état standard l'enthalpie de formation est par définition nulle : $\text{O}_2(\text{g})$ - $\text{H}_2(\text{g})$ - $\text{Fe}(\text{s})$ - $\text{Cl}_2(\text{g})$ - $\text{S}(\text{s})$ - Br_2

(l) etc. Exemple d'utilisation



$$\Delta_R H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298} \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \Delta_f H^0_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_f H^0_{298} \text{CH}_4(\text{g}) - 2 \Delta_f H^0_{298} \text{O}_2(\text{g})$$

$$\Delta_R S^0_{298} = \Delta S^0_{298} \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \Delta_f S^0_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_f S^0_{298} \text{CH}_4(\text{g}) - 2 \Delta_f S^0_{298} \text{O}_2(\text{g})$$

$$\Delta_R G^0_{298} = \Delta_f G^0_{298} \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \Delta_f G^0_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_f G^0_{298} \text{CH}_4(\text{g}) - 2 \Delta_f G^0_{298} \text{O}_2(\text{g})$$

➤ Données des tables :

$\Delta_f H^0_{298}$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-74,8	-285,2

$$\Delta_R H^0_{298} = -393,5 + 2 * -285,2 + 74,8 = -889,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

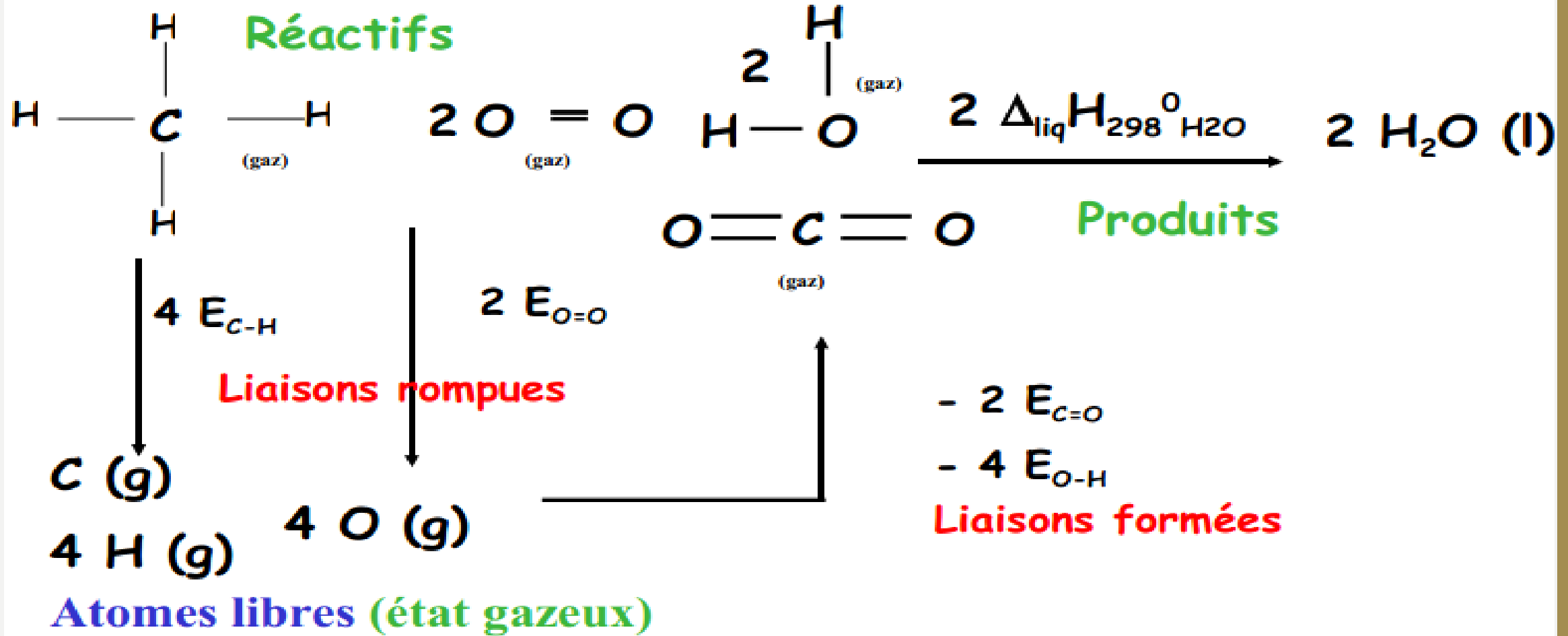
➤ Énergies de liaison :

On définit l'énergie de dissociation d'une liaison chimique comme l'énergie qu'il faut fournir pour casser cette liaison. Cette grandeur est positive puisqu'il faut fournir de l'énergie. Des tables donnent des valeurs moyennes de ces énergies de liaison. On utilise ces valeurs pour évaluer facilement les $\Delta_R H^0$.

$$\Delta_R H^0 = \sum E_i \text{ rompues} - \sum E_i \text{ créées}$$

Attention : pour pouvoir utiliser cette formule tous les corps doivent être à l'état gazeux.

Cette grandeur est positive puisqu'il faut fournir de l'énergie. En réalité l'énergie d'une liaison n'est pas rigoureusement la même dans tous les composés. On utilise donc des valeurs moyennes, En général, le résultat obtenu est néanmoins une bonne approximation.



$$\Delta_R H^0_{298} = 4 E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{O=O}} - 2 E_{\text{C=O}} - 4 E_{\text{O-H}} + 2 \Delta_{\text{liq}} H^0_{\text{H}_2\text{O}}$$

Données des tables

$$\Delta_{\text{vap}} H^0_{\text{H}_2\text{O}} = 44,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Energies moyennes des liaisons en kJ.mol⁻¹

Résultat obtenu par utilisation des $\Delta_{\text{R}} H^0_{298} : -889 \text{ kJ.mol}^{-1}$



$$\Delta_{\text{R}} H^0_{298} = 4 * 415 + 2 * 464 - 2 * 724 - 4 * 463 + 2 * - 44,1$$

$$\Delta_{\text{R}} H^0_{298} = - 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

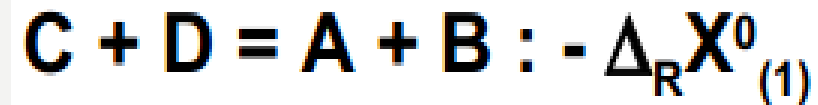
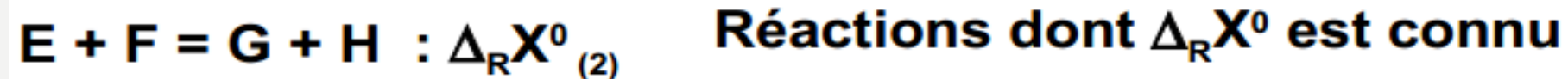
Le résultat obtenu est une bonne approximation à 10% près. Cette méthode simple permet d'évaluer facilement l'ordre de grandeur des enthalpies de réactions.



Combinaison linéaires de réactions chimiques

On peut combiner entre elles des réactions dont le $\Delta_R X^0$ pour en déduire le $\Delta_R X^0$ de réactions inconnues

Quelques règles de base :



Renverser la réaction change le signe de $\Delta_R X^0$

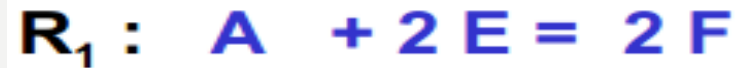


Multiplier une réaction par un coefficient multiplie $\Delta_R X^0$ par le même coefficient



Si une réaction est la somme de deux autres réactions son $\Delta_R X^0$ est la somme des deux $\Delta_R X^0$. En combinant habilement ces trois règles on peut traiter tous les cas de figures sans passer par l'utilisation de cycles thermodynamiques explicites.

Exemple d'utilisation



$$\Delta_R X^0_1 = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_R X^0_2 = -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



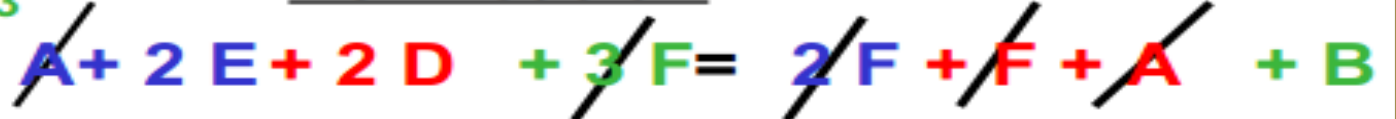
$$\Delta_R X^0_3 = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_R X^0_4 = ??? \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$R_4 = R_1 - (2 * R_2) + R_3$$

Vérification



$$\Delta_R X^0_4 = \Delta_R X^0_1 - 2 \Delta_R X^0_2 + \Delta_R X^0_3$$



$$\Delta_R X^0_4 = 100 + 100 - 100 = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Voir exercices en annexe pour complément de cours