



Chapitre 5 et 6:

La thermodynamique chimique + les équilibres chimiques

Avant propos:

Ce cours de thermodynamique est destiné aux étudiants de 1^{er} années des sciences vétérinaires. Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.

TABLE DES MATIERES

1	DEFINITIONS	3
1.1	SYSTEME.....	3
1.2	VARIABLES D'ETAT	3
1.3	TRANSFORMATION.....	4
1.4	MELANGE DE GAZ ET PRESSION PARTIELLE (LA LOI DE DALTON).....	4
1.5	ÉCHANGES D'ENERGIE.....	5
1.6	FONCTION D'ETAT	6
2	PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	7
2.1	ENONCE DU PREMIER PRINCIPE	7
2.1.1	<i>Le travail W</i>	8
2.1.2	<i>La chaleur Q</i>	10
2.1.3	<i>Energies interne (U)</i>	11
2.1.4	<i>Expression de l'enthalpie H à pression constante.</i>	12
2.1.5	<i>Enthalpie de formation</i>	13
2.2	APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX REACTIONS CHIMIQUES.....	13
2.2.1	<i>Détermination des enthalpies molaires standard de réaction : loi de HESS</i> 14	
2.2.2	<i>Influence de la température sur les chaleurs de réaction – loi de kirchhoff</i> 17	
2.2.3	<i>Enthalpie de combustion</i>	19
2.2.4	<i>Enthalpie de changement de phase</i>	19
2.2.5	<i>Energie (ou enthalpie) de liaison</i>	20
3	DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	20
3.1	ENONCE DU DEUXIEME PRINCIPE	21
3.2	CALCUL DE LA VARIATION D'ENTROPIE	22
3.2.1	<i>Transformation isotherme</i>	22
3.2.2	<i>Cas du système isolé :</i>	22
3.2.3	<i>Variation de l'entropie au cours d'un changement d'état</i>	23
3.2.4	<i>Variation de température d'un composé sans changement d'état.</i>	23
3.2.5	<i>Expansion réversible isotherme (T = cte) d'un gaz parfait : V2 > V1. ...</i>	24
3.2.6	<i>Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'un changement de T et de P.</i> 24	
3.3	ENTROPIE DES CORPS PURS A ZERO K : TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.	25
3.3.1	<i>Enoncé :</i>	25



3.3.2	<i>Entropie molaire absolue.</i>	25
3.3.3	<i>Calcul de l'entropie molaire standard S°.</i>	25
3.3.4	<i>Comment calculer S°_T pour un composé pur ?</i>	25
3.4	LA VARIATION D'ENTROPIE LORS D'UNE REACTION CHIMIQUE	26
3.5	L'ENTHALPIE LIBRE D'UNE REACTION CHIMIQUE	27
3.5.1	<i>Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux.</i>	27
3.5.2	<i>Relation entre G et l'activité a.</i>	28
3.5.3	<i>Calcul de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T)$.</i>	28
4	LES EQUILIBRES CHIMIQUES	29
4.1	LOI D'ACTION DE MASSE OU LOI DE GULDBERG ET WAAGE	30
4.2	DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE (EFFET DE DIFFERENTS FACTEURS SUR L'EQUILIBRE)	32
5	REFERENCES & BIBLIOGRAPHIE CONSEILLEE	34

1 Définitions

La thermodynamique est l'étude des relations entre les différentes formes de l'énergie. Elle étudie les transformations de ces formes d'énergie.

La thermochimie permet d'établir le bilan énergétique d'une réaction chimique à l'échelle macroscopique

1.1 Système

Le système est le milieu étudié. Ce milieu possède ses propres caractéristiques (volume, pression, température, une réaction chimique éventuellement, etc....). Le système peut être ouvert, fermé ou isolé

Le milieu extérieur est tout ce qui ne fait pas partie du système étudié.

- Un système ouvert échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Un système fermé échange de l'énergie avec le milieu extérieur mais n'échange pas de matière
- Un système isolé n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

système	énergie	matière
Ouvert	oui	oui
Fermé	oui	non
Isolé	non	non

1.2 Variables d'état

Un système est défini ou est caractérisé par son état. C'est la connaissance de certaines grandeurs appelées variables d'état qui vont définir l'état du système. Ces variables sont : la température T, le volume V, la pression P, le nombre de moles n_i , etc.....

Certaines de ces Variables sont **extensives** elles ne peuvent être mesurées que globalement sur le système, et leur valeur est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système (masse, nombres de moles, volume)

d'autres variables sont **intensives** : elles peuvent être mesurées localement (en chaque point du système) et elles sont indépendantes de la taille du système (température, pression, composition chimique, masse volumique...).

1.3 Transformation

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état à un autre. Une transformation peut être décrite par une trajectoire dans l'espace des variables d'état, et par la vitesse à laquelle elle est décrite.



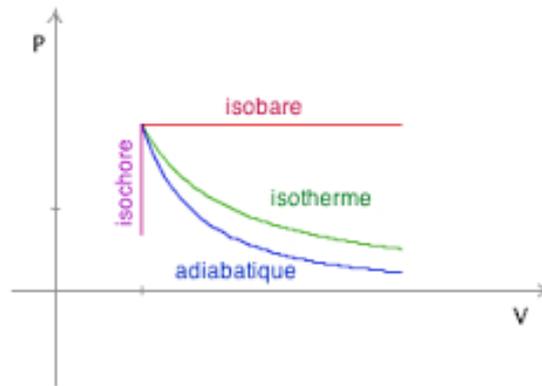
Transformation **isotherme** : se fait à $T = \text{cte}$

Transformation **isobare** : se fait à $P = \text{cte}$

Transformation **isochore** : se fait à $V = \text{cte}$

Transformation **adiabatique** : se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Transformation **Cyclique**: ramène le système à son état initial.



En thermodynamique il y a toujours une relation entre les variables T, V, et P :

$$F(P, V, T) = 0$$

Cas des gaz parfaits $P.V = n.R.T$

Avec : n = nombre de moles, R = constante universelle

$$R = 8,3144 \text{ J / mole.K}^\circ, R = 0,082 \text{ l.atm / mole.K}^\circ, R = 2 \text{ cal / mole.K}^\circ$$

1.4 Mélange de gaz et pression partielle (la loi de Dalton)

Soit un mélange de gaz, dans un volume V, à une température T et soumis à une pression P. On note n_i le nombre de moles du gaz i.

pour un mélange de gaz parfait : $P.V = n.R.T \dots(1)$

$$P_{\text{totale}} = P_{(\text{gaz1})} + P_{(\text{gaz2})} + P_{(\text{gaz3})} = \Sigma P_i$$

P_i : pression partielle = pression qu'aurait le gaz i s'il occupait tout seul le volume à la



température T.

$$n = \sum_i n_i \quad n_i : \text{nombre de mole du gaz } i$$

$$\text{Pour un gaz : } P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \dots (2)$$

$$(2) / (1) : P_i / P = n_i / n = x_i \text{ Fraction molaire } P_i = x_i \cdot P ; \sum_i P_i = P \text{ er } \sum_i x_i = 1 (100\%)$$

Exemple :

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 g de H₂; 0,21g de N₂ et 0,51g de NH₃ sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C. Calculer :

1. les fractions molaires.
2. la pression partielle de chaque gaz.
3. le volume total.

Données : M(H) = 1g mol⁻¹ et M(N) = 14g mol⁻¹

Soit : m_i = masse du gaz ; M_i = masse molaire et n_i = le nombre de moles avec

$$n_i = m_i / M_i$$

$$1. \text{ Nombre de moles de H}_2 \quad n_{H_2} = 0,2/2 = 0,1 \text{ mole.}$$

$$\text{Nombre de moles de N}_2 \quad n_{N_2} = 0,21/28 = 0,0075 \text{ mole.}$$

$$\text{Nombre de moles de NH}_3 \quad n_{NH_3} = 0,51/17 = 0,03 \text{ mole.}$$

$$x_i = n_i / \sum_i n_i ; \quad \sum_i n_i = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3} ; \quad \sum_i n_i = 0,1375 \text{ mole; } \sum_i x_i = 1$$

(x_i = fraction molaire de chaque gaz et $\sum_i n_i$ = nombre de moles total)

$$\text{Fraction molaire de H}_2 \text{ est : } x_{H_2} = n_{H_2} / \sum_i n_i \Rightarrow x_{H_2} = 0,1 / 0,1375 \Rightarrow x_{H_2} = 0,727$$

$$\text{Fraction molaire de N}_2 \text{ est : } x_{N_2} = n_{N_2} / \sum_i n_i \Rightarrow x_{N_2} = 0,0075 / 0,1375 \Rightarrow x_{N_2} = 0,055$$

$$\text{Fraction molaire de NH}_3 \text{ est : } x_{NH_3} = n_{NH_3} / \sum_i n_i \Rightarrow x_{NH_3} = 0,03 / 0,1375 \Rightarrow x_{NH_3} = 0,218$$

2. La pression partielle de chaque gaz P_i est : P_i = x_i PT ; Avec PT = $\sum_i P_i = 1 \text{ atm.}$

$$\text{La pression partielle de H}_2 \text{ est : } P_{H_2} = x_{H_2} \cdot PT \Rightarrow P_{H_2} = 0,727 \text{ atm.}$$

$$\text{La pression partielle de N}_2 \text{ est : } P_{N_2} = x_{N_2} \cdot PT \Rightarrow P_{N_2} = 0,055 \text{ atm.}$$

$$\text{La pression partielle de NH}_3 \text{ est : } P_{NH_3} = x_{NH_3} \cdot PT \Rightarrow P_{NH_3} = 0,218 \text{ atm.}$$

3. En supposant que le mélange est un gaz parfait on a : PV = $\sum_i n_i RT \Rightarrow V = \sum_i n_i RT / P$
V = 3,38 litres.

1.5 Échanges d'énergie

Un système qui s'est modifié a subi une transformation ou un processus.

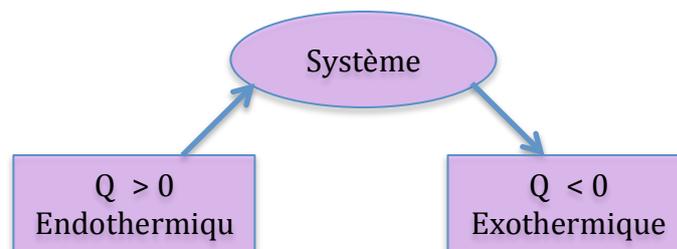
- Une transformation ou un processus peut être réversible ou irréversible.
- Une transformation est réversible quand elle passe par une succession d'états d'équilibre extrêmes voisins. En inversant le sens de l'évolution, le système repasse

par ces mêmes états. Dans le cas contraire, la transformation est irréversible. (Les transformations réelles sont irréversibles).

Le système peut échanger de l'énergie avec son environnement:

-S'il en **gagne**: il est **endothermique** (Absorption de la chaleur)

-S'il en **perd**: il est **exothermique** (Dégagement de la chaleur)



- En thermodynamique :

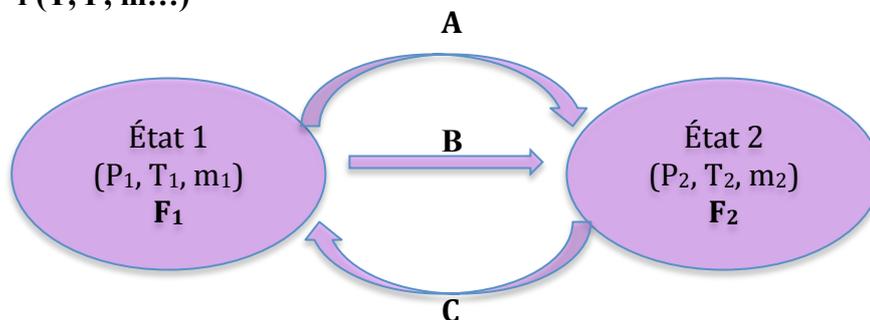
Ce qui est **gagné par le système** est représenté par le **signe plus (+)**.

Ce qui est **perdu par le système** est caractérisé par le **signe moins (-)**.

1.6 Fonction d'état

Une fonction d'état F est une fonction mathématique d'une **variable d'état**

$$F = f(T, P, m...)$$



$$\Delta F = F_{\text{état final}} - F_{\text{état initial}} = F_2 - F_1$$

Quelque soit le chemin suivi : **A, B, ou C**

ΔF est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée (réversible ou irréversible).

Remarque

Si F est une fonction d'état (**H, U, S**) $\Rightarrow dF$

Si F n'est pas une fonction d'état (**W, Q**) $\Rightarrow \delta F$

Si F est une fonction d'état : dF est une différentielle totale exacte.

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1 = \Delta F ; \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

Le travail W et la chaleur Q dépendent du chemin suivi, donc ne sont pas des fonctions d'état

$$\int_1^2 \delta W = W \text{ et non pas } \Delta W \text{ ou } W_2 - W_1$$

$$\int_1^2 \delta Q = Q \text{ et non pas } \Delta Q \text{ ou } Q_2 - Q_1$$

δW ou δQ est appelé différentielle inexacte

2 Premier Principe de la thermodynamique

2.1 Enoncé du premier principe

Un principe ne se démontre pas. Il est vérifié par l'expérience.

Enoncé du premier principe : L'énergie est conservative.

Une autre définition plus mathématique de ce principe : « Au cours d'une transformation d'un système au cours de laquelle il échange le travail W et de la chaleur Q avec l'extérieur, la somme de ces échanges est égale à la variation d'une fonction d'état du système notée U telle que :

$$\Delta U = W + Q$$

Attention : Le travail W et la chaleur Q ne sont pas des fonction d'état, ils dépendent du chemin suivi. Une fonction d'état dépend des instants final et initial.

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q$$

Lors d'une transformation en thermochimie, on peut échanger que travail W et chaleur Q . *Ils sont toujours de signe opposé, c'est à dire si on reçoit de la chaleur, on peut produire du travail et inversement.*

Quand un système quelconque reçoit de la chaleur alors Q est positif. Quand un système quelconque cède (perd) de la chaleur alors Q est négatif. En définitive :

Tout ce qui entre dans le système est positif. (c'est gagné pour le système)

Tout ce qui sort du système est négatif. (c'est perdu pour le système) En thermochimie, on considère les processus qui se font à pression constante et les processus à volume constant. (2 chemins différents).

La chaleur Q sera quantifiée par la variation de la température. Le travail W sera uniquement celui qui sera réalisé contre les forces de pression.

2.1.1 Le travail W

Pour une transformation thermomécanique **W** correspondra au **travail mécanique contre les forces de pression**, **W** n'est pas une fonction d'état.

(F) Force = (P_{ext}) Pression . (S) Surface

$$W = \text{force} \cdot \text{distance} \Rightarrow |\delta W| = |F \cdot dl| = |P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dl| = |P_{\text{ext}} \cdot dV|$$

Deux cas se présentent

1. Si le volume diminue : C'est une **compression** $dV < 0$ le système **gagne** de l'énergie mécanique $\delta W > 0$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

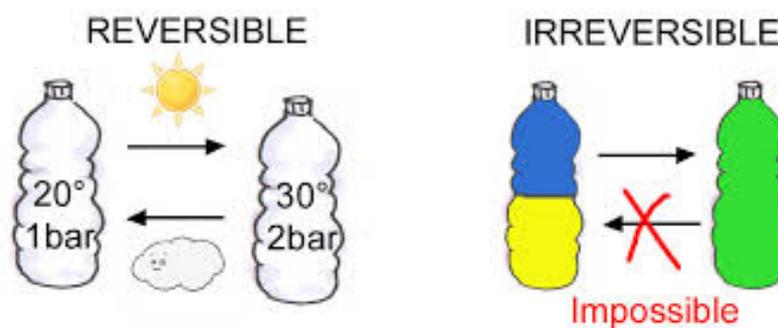
2. Si le volume augmente : C'est une **détente (dilatation)** $dV > 0$ le système **perd** de l'énergie mécanique $\delta W < 0$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

2.1.1.1 Le travail lors d'une transformation réversible isotherme ($T = \text{cte}$)

Transformation réversible, transformation irréversible ?

Une transformation est réversible si le système peut revenir aux mêmes états précédents par un simple changement des contraintes imposées par le milieu extérieur. Dans le cas contraire, la transformation est irréversible. Dans une transformation réversible le système doit passer par une succession continue d'états d'équilibre interne. Cela suppose que l'évolution du système est très lente par rapport au temps caractéristique pour atteindre l'équilibre. De cette façon, le système peut à chaque instant être décrit par un petit nombre de variables macroscopiques comme la pression ou la température. Les transformations réelles sont généralement irréversibles (spontanée).



Dans une transformation détente réversible isotherme, sur un graphique $P(V)$,

la courbe à température constant T est une hyperbole. Dans le cas d'une transformation finie, nous décrivons l'arc d'hyperbole compris entre les points A_1 et A_2 . On passe du point $A_1 (P_1, V_1, T)$ au point $A_2 (P_2, V_2, T)$.

On a une détente :

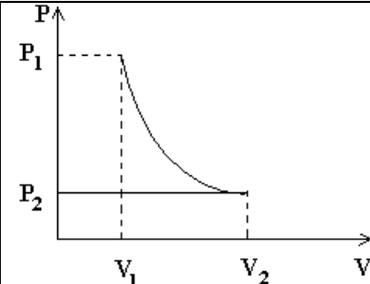
$$P_1 > P_2 ; V_2 > V_1$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = nRT$$

$$\text{Donc : } P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{\text{rév } 1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT dV/V$$

$$W_{\text{rév } 1 \rightarrow 2} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = -nRT \ln V_2/V_1$$



$$W_{\text{rév } 1 \rightarrow 2} = -nRT \ln V_2/V_1 = -nRT \ln P_1/P_2$$

2.1.1.2 Le travail lors d'une transformation irréversible isotherme ($T = cte$)

Dans une détente irréversible isotherme, à température constant T avec la variation brutale de P : $P_1 > P_2$ à l'état d'équilibre 2 : $P_2 = \text{constante}$

On passe du point $A_1 (P_1, V_1, T)$ au point $A_2 (P_2, V_2, T)$.

On a une détente :

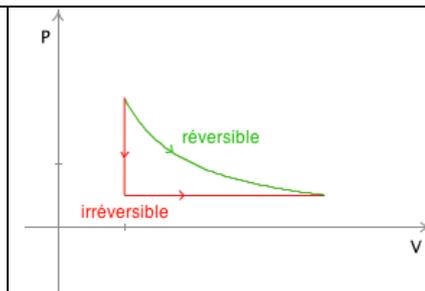
$$P_1 > P_2 ; V_2 > V_1$$

$$PV = nRT$$

$$\text{Donc : } P = P_2 = \text{constante}$$

$$W_{\text{irr } 1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV$$

$$W_{\text{irr } 1 \rightarrow 2} = -P_2 (V_2 - V_1)$$



$$W_{\text{irr } 1 \rightarrow 2} = -P_2 (V_2 - V_1)$$

La valeur absolue du travail fourni par un système au milieu extérieur et **supérieur** dans une **transformation réversible** à celui fourni lors d'une **transformation irréversible**.

2.1.1.3 Le travail lors d'une transformation isobare (Pression constante)

Généralement, les réactions chimiques se font à pression constante. La pression peut

être sortie de l'intégrale, $W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$.

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P (V_2 - V_1)$$

2.1.1.4 Le travail lors d'une transformation isochore (volume constant)

$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$ a volume constant $dV = 0$, par conséquent :

$$W_{1 \rightarrow 2} = 0$$

2.1.2 La chaleur Q

La chaleur se définit comme étant un transfert d'énergie thermique.

Lorsque l'on chauffe un corps, on effectue un transfert d'énergie thermique du corps chauffant au corps chauffé, c'est-à-dire qu'on lui donne de la chaleur. L'énergie thermique et la chaleur s'expriment en joule (j) et son symbole est la lettre **Q**.

La relation de proportionnalité entre la chaleur reçue δQ et la variation de température dT

$$\text{Pour 1 mole } \delta Q = C dT ; \text{ Pour n mole } \delta Q = nC dT,$$

C : la capacité calorifique du corps, **C** exprimée en $(J.K^{-1}.mol^{-1})$.

T : la température.

Il existe la capacité calorifique spécifique ou capacité calorifique massique et la capacité calorifique molaire.

Etant donné que **Q** n'est pas une fonction d'état, ceci à pour conséquence que la capacité calorifique ne sera pas la même si on opère à pression ou à volume constant.

La capacité calorifique à **volume constant** qui sera noté **C_v**.

La capacité calorifique à **pression constante** qui sera **C_p**.

$$\text{à } P = \text{cte } Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT \Rightarrow \delta Q_p = C_p dT$$

$$Q_p = n. C_p. (T_2 - T_1)$$

$$\text{à } V = \text{cte } Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT \Rightarrow \delta Q_v = C_v dT$$

$$Q_v = n. C_v. (T_2 - T_1)$$

n. $C_p - n \cdot C_v = nR \Rightarrow$ pour 1 mole $C_p - C_v = R$

$$C_p = C_v + R \quad \text{Relation de Mayer}$$

à $T = \text{cte}$ $dT = 0$, par conséquent :

$$Q = 0$$

2.1.3 Energies interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules,...etc. Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique E_{ci} pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielle E_{pi} pour chaque particule. A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébrique des énergies cinétiques E_{ci} et potentielles E_{pi} , de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n E_{ci} + \sum_{i=1}^n E_{pi}$$

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Elle a une valeur bien définie.
- C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

$$\Delta U = U_f - U_i = \int \delta W + \int \delta Q = W + Q$$

2.1.3.1 ΔU dans le cas d'une transformation isochore (volume constant)

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV = \delta Q \quad (V = ct)$$

$$\Delta U = \int dU = \int \delta Q = Q_v$$

$$\Delta U = Q_v$$

2.1.3.2 ΔU dans le cas d'une transformation isotherme (température constante) en phase aqueuse

LOI DE JOULES

Expérience de Joule: Si on laisse se détendre un gaz parfait dans un récipient **vide**, on n'observe aucun changement de température.

Description du système constitué par les deux ballons 1 et 2 :

- **Etat initial** : Volume total = $V_1 + V_2$. Dans V_1 , il règne une pression P_1 . Dans V_2 , il règne une pression $P_2 = 0$ (vide).
- **Etat final** (après la détente) : Volume total (inchangé) = $V_1 + V_2$. La pression finale dans V_1 et V_2 est la même = P_{finale}
- **Le travail W effectué est nul** :
 - La détente se fait contre une pression P_2 nulle.
 - Le volume total reste inchangé.

$$\Delta U = U_f - U_i = Q + W ; Q = 0 \text{ (T constante)} \text{ De plus } W = 0 \text{ (système isolé)}$$

$$\Delta U = 0$$

2.1.3.3 ΔU dans le cas d'une transformation isobare (pression constante)

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$$

$$\Delta U = Q_p - P \int dV = Q_p - P (V_f - V_i)$$

$$\Delta U = Q_p - P (V_f - V_i)$$

2.1.4 Expression de l'enthalpie H à pression constante.

$$U_f - U_i = Q_p - P (V_f - V_i)$$

$$Q_p = (U_f - U_i) + P (V_f - V_i)$$

$$Q_p = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = H_f - H_i \text{ avec } \mathbf{H=U+PV}.$$

H est appelée **enthalpie** et **H** est une **nouvelle fonction d'état** qui ne dépend pas du chemin suivi.

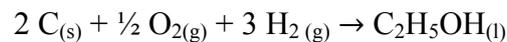
La variation d'enthalpie du système lors d'une transformation isobar est égale à la quantité de chaleur échangée Q_p .

$$\Delta H = Q_p$$

2.1.5 Enthalpie de formation

ΔH_f d'un composé : C'est la variation d'enthalpie de formation de ce composé à partir d'éléments simples pris dans leur état le plus stable à P et T.

Exemple :



Remarques :

1). Lorsque les constituants (réactifs et produits) sont pris à pression atmosphérique ($P = 1 \text{ atm}$) et à la température ($T = 298K^\circ$), on est dans les **conditions standard**.

Dans le cas des gaz l'état standard à T et P pression partielle = 1 bar.

$\Delta H_f = \Delta H_f^\circ$: **Enthalpie standard de formation.**

2). ΔH_r : **Variation d'enthalpie réactionnelle** dans les **conditions standard**.

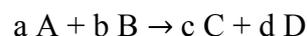
3). ΔH_f **composés simples = 0** (par convention)

Exemple :

$$\Delta H_f (O_2) = 0 ; \Delta H_f (N_2) = 0 ; \Delta H_f (C_{(s)}) = 0$$

2.2 Application du premier principe aux réactions chimiques

Transformation = Réaction chimique



A et B : réactifs ; C et D produits ; a , b, c et d coefficients stœchiométrique

État initial : a moles de A, b moles de B.

État final : c moles de C, d moles de D.

Calcul de Q

Si la réaction a lieu à V constant $\Rightarrow Q_v = \Delta U$

Si la réaction a lieu à P constante $\Rightarrow Q_p = \Delta H$

On a $dH = dU + d(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$, (PV = nRT pour un gaz parfait)

$\Delta n = [(c + d) - (a + b)]_g$ pour les composés gazeux uniquement.

Cas particuliers

• **a-** Pour une transformation cyclique (qui ramène le système à son état initial :



$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 1) : \Delta U = U_1 - U_1 = 0$$

$$\text{on a donc: } Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W_{\text{cycle}} = - Q_{\text{cycle}}$$

Exemple :

• On considère la transformation réversible d'un gaz parfait (idéal) $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$: à chaque Instant $PV = nRT$ (transformation réversible)

-Travail réversible :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - n RT \ln(V_2/V_1)$$

$$\text{-Travail réversible : } W_{2 \rightarrow 1} = - n RT \ln(V_1/V_2)$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - W_{2 \rightarrow 1}$$

$$\text{Comme : } \Delta U_{\text{cycle}} (1 \rightarrow 1) = 0 = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$$

$$0 = (W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 1}) + (Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 1}) \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = - W_{2 \rightarrow 1} \text{ et } Q_{1 \rightarrow 2} = - Q_{2 \rightarrow 1}$$

b- Pour un système *isolé* qui évolue de l'état 1 à l'état 2 (pas d'échange de chaleur et de travail avec le milieu extérieur), et cette transformation conduit à un état final différent de l'état initial, on a:

$Q = 0$ et $W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ L'énergie interne d'un système *isolé* est constante: il y a conversion des formes d'énergie les unes dans les autres, mais conservation de l'énergie totale.

L'univers considéré comme un système isolé, a une énergie constante.

$$U_{\text{univers}} = \text{constante} \Rightarrow \Delta U_{\text{univers}} = 0$$

2.2.1 Détermination des enthalpies molaires standard de réaction : loi de HESS

2.2.1.1 Utilisation des enthalpies de réaction

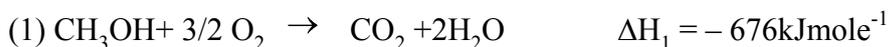
La loi de Hess permet de calculer des variations d'enthalpie en manipulant des équations thermochimiques connues qui pourraient mener à la réaction voulue.

Les questions 1 à 5 vous guider pas à pas à l'utilisation de la loi de Hess pour trouver ΔH .

Calcule la variation d'enthalpie de la réaction suivante :



À partir des équations thermochimiques suivantes:





1.
 - a. Donne les réactifs, ainsi que leur coefficient, de la réaction pour laquelle on cherche ΔH .
 - b. Donne le produit pour la quelle on cherche ΔH .
2.
 - a. Pour chaque réactif listé en 1, nomme l'équation dans laquelle il apparaît ainsi que le côté de l'équation où il apparaît : côté gauche (CG) ou côté droit (CD)
 - b. Dans quelle équation et de quel côté apparaît le produit?
3. Pour pouvoir utiliser les équations (1) à (3) pour calculer la variation d'enthalpie de la réaction, les réactifs et le produit doivent avoir le même coefficient et doit être du même côté de l'équation que la réaction. Considère chaque réactif et le produit listés en 2 et mentionne si cela correspond aux réponses en 1.
4. Réécris les équations (1) à (3), identifie-les (4) à (6) et change les équations en fonction de tes réponses en 3. N'oublie pas de changer le signe de ΔH si tu inverses l'équation et de multiplier le ΔH par le nombre par lequel tu as multiplié l'équation.
5. Maintenant que les 3 équations ont les réactifs et les produits du bon côté, additionnent les réactifs ensemble, les produits ensemble et les valeurs de ΔH ensemble. Simplifie les substances qui apparaissent des 2 côtés. Ceci devrait vous donner l'équation voulue et la valeur de ΔH finale.

N°	Réponses
1	a. C, 2H ₂ et ½ O ₂ b. CH ₃ OH
2	a. C : équation (2) sur le CG. H ₂ : équation(3) sur le CG. O ₂ : équations(1), (2) et (3), tous sur le CG. b. CH ₃ OH : équation(1) sur le CG.
3	C : bon coefficient et bon côté H ₂ : doit être multiplié par 2 et bon côté O ₂ : doit être multiplié par 2 et il est 2 côtés CH ₃ OH : bon coefficient, mauvais côté
4	Équation (1) contient CH ₃ OH et doit être inversée: (4) CO ₂ + 2H ₂ O → CH ₃ OH + 3/2 O ₂ ΔH ₄ = + 676kJ mole ⁻¹ Équation (2) contient C, pas de changement: (5) C + O ₂ → CO ₂ ΔH ₅ = -394kJmole ⁻¹

	Équation (3) contient H ₂ et est ×2: $(6) 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_6 = -484 \text{ kJ mole}^{-1}$
5	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2$ $\Delta H = H_4 + H_5 + H_6$ $\underline{\underline{\text{CO}_2}} + \underline{\underline{2\text{H}_2\text{O}}} + \text{C} + \underline{\underline{2\text{O}_2}} + 2\text{H}_2 \rightarrow \underline{\underline{\text{CO}_2}} + \underline{\underline{2\text{H}_2\text{O}}} + \text{CH}_3\text{OH} + \underline{\underline{3/2\text{O}_2}}$ $\Delta H = -394 + -484 + 676$ $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \quad \Delta H = -202 \text{ kJ mole}^{-1}$

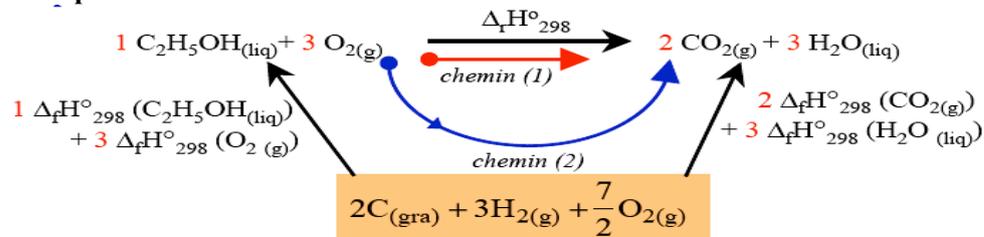
Notons que la loi de Hess est valable pour toute fonction d'état

2.2.1.2 Utilisation des enthalpies de formation

Il a été démontré que l'on peut calculer l'enthalpie de formation d'une réaction à l'aide des enthalpies standards de formation des réactifs et des enthalpies standards des produits. Egalement, on peut calculer l'enthalpie de formation d'un corps composé à partir des corps simples.

$$\Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^0_f(\text{réactifs})$$

Exemple 1 :



$$\Delta H^0_R \text{ chemin (1)} = \Delta H^0_R \text{ chemin (2)} = \Delta H^0_R = \sum \Delta H^0_f(\text{produits}) - \sum \Delta H^0_f(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H^0_{298} = [2 \Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{liq}))] - [1 \Delta_f H^0_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{liq})) + 3 \Delta_f H^0_{298}(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta_r H^0_{298} = 2(-394) + 3(-286) - 1(-278) - 3(0) = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exemple 2 :

A 298 K°, la variation d'enthalpie $\Delta_r H^0_{298}$ correspond à la réaction d'hydratation de l'éthylène en alcool éthylique :



$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}) - \Delta_f H^0_{298}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) - \Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -66,35 - 12,5 + 68,32 = -10,53 \text{ kcal}$$

2.2.2 Influence de la température sur les chaleurs de réaction – loi de kirchhoff

2.2.2.1 Capacité calorifique molaire

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à $P = \text{cte}$, la température d'un corps de 1° .

$$\delta Q_p = C_p dT \Rightarrow Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \text{ Si } C_p \text{ est indépendante de } T (C_p = \text{cte})$$

$$Q_p = C_p (T_2 - T_1)$$

Si on travail à volume constant : cette quantité est C_v : capacité calorifique molaire à volume constant.

$$\delta Q_v = C_v dT \Rightarrow Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \text{ Si } C_v \text{ est indépendante de } T (C_v = \text{cte})$$

$$Q_v = C_v (T_2 - T_1)$$

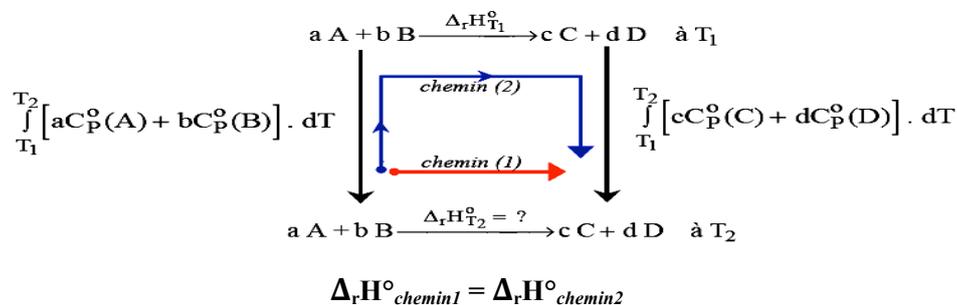
2.2.2.2 Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures (Loi de Kirchhoff)

Pour calculer la variation d'enthalpie de réaction à une température T quelconque, il faut connaître l'enthalpie de réaction à 298 K° (ou à une autre température) et faire le calcul suivant :



On cherche à calculer $\Delta_r H^\circ_{T_2}$ de la même réaction à la température T_2 ($T_2 \neq T_1$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction d'un cycle :



Il suffit donc de disposer des valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante (c_p) pour les réactifs et les produits.

S'il n'y a pas de changement d'état physique de l'un des produits ou réactifs alors on peut écrire :

$$D'où : \Delta_r H_{T_2}^\circ = - \int_{T_1}^{T_2} [aC_P^\circ(A) + bC_P^\circ(B)] dT + \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} [cC_P^\circ(C) + dC_P^\circ(D)] dT$$

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \{ [cC_P^\circ(C) + dC_P^\circ(D)] - [aC_P^\circ(A) + bC_P^\circ(B)] \} dT$$

$$\Delta C_P = \sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

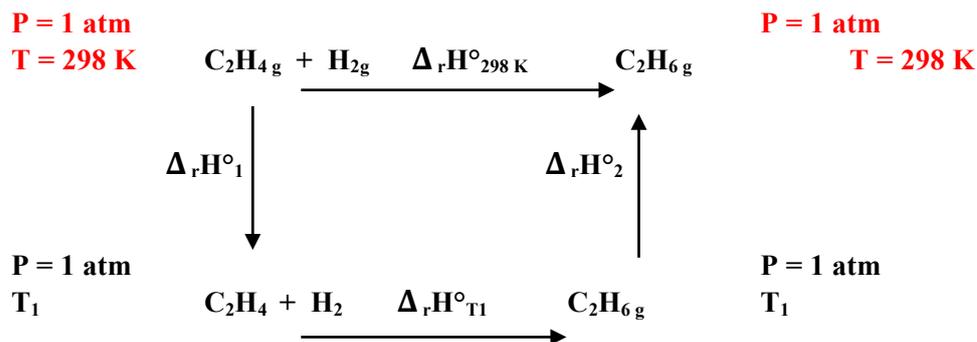
1^{ère} relation de Kirchhoff

$$\Delta C_v = \sum C_v(\text{produits}) - \sum C_v(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_v dT$$

2^{ème} relation de Kirchhoff

Exemple : Hydrogénation de l'éthylène en éthane à température T_1 effectuée à pression constante.



L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut écrire:

$$\Delta H_{298 K}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = \int_{298 K \rightarrow T_1} (C_{P(C_2H_4)} + C_{P(H_2)}) dT$$

$$\Delta H_2^\circ = \int_{T_1 \rightarrow 298 K} (C_{P(C_2H_6)}) dT$$

$$\Delta H_{T_1}^\circ = \Delta H_{298 K}^\circ - \int_{298 K \rightarrow T_1} (C_{P(C_2H_4)} + C_{P(H_2)} - C_{P(C_2H_6)}) dT$$

Remarques :

1. Les C_p sont généralement en fonction de la température, si non l'expression KIRCHHOFF dévient : $\Rightarrow \Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) + \Delta C_p^\circ(T - T_0)$.

2. Dans le cas où il y a un changement de phase dans l'intervalle $[T_0, T]$, on doit tenir compte des enthalpies de changement de phases dans le calcul.

3. Les C_p° sont données par les formules empiriques de la forme :

$C_p^\circ = a + bT + cT^{-2} + dT^2$ en $J \cdot mole^{-1} K^{-1}$, les constantes a, b, c et d sont tabulées.

2.2.3 Enthalpie de combustion

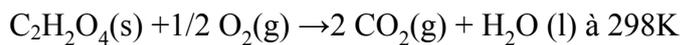
Certaines réactions sont si courantes qu'on a donné un nom particulier à leur enthalpie de réaction ; c'est le cas des réactions de combustion. On appelle chaleur de combustion $\Delta H^{\circ}_{\text{comb}}$ le $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ de la réaction complète d'une mole d'un corps pur avec le dioxygène (O_2).

Exemple

Calculer la chaleur de combustion ΔH°_r , 298K de l'acide oxalique solide ($C_2H_2O_4$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standard de formation. Sachant que :

$$\Delta H^{\circ}_f, 298(C_2H_2O_4, s) = -1822,2 \text{ kJ.mole}^{-1} ; \Delta H^{\circ}_f, 298 (CO_2, g) = -393 \text{ kJ.mole}^{-1};$$
$$\Delta H^{\circ}_f, 298 (H_2O, l) = -285,2 \text{ kJ.mole}^{-1}.$$

Solution



Pour calculer la chaleur de combustion de l'acide oxalique solide $C_2H_2O_4(s)$,

On applique la loi de Hess

$$\Delta H^{\circ}_R = \Sigma \Delta H^{\circ}_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H^{\circ}_f(\text{réactifs})$$

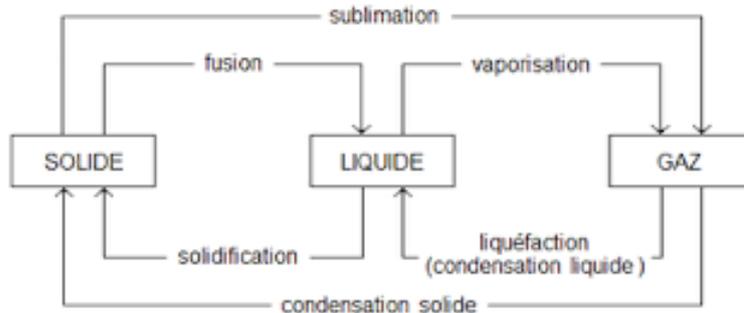
L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Delta H^{\circ}_f, 298(O_2, g) = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_R, 298 = 2\Delta H^{\circ}_f, 298 CO_2 (g) + \Delta H^{\circ}_f, 298 (H_2O, l) - \Delta H^{\circ}_f, 298(C_2H_2O_4, s)$$

$$\Delta H^{\circ}_R, 298 = 2(-392,9) + (-284,2) - (-1822,2) = 752,2 \text{ KJ}$$

2.2.4 Enthalpie de changement de phase



Avec :

$$\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}} = - \Delta H^{\circ}_{\text{solidification}} \neq 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{vaporisation}} = - \Delta H^{\circ}_{\text{liquéfaction}} \neq 0$$

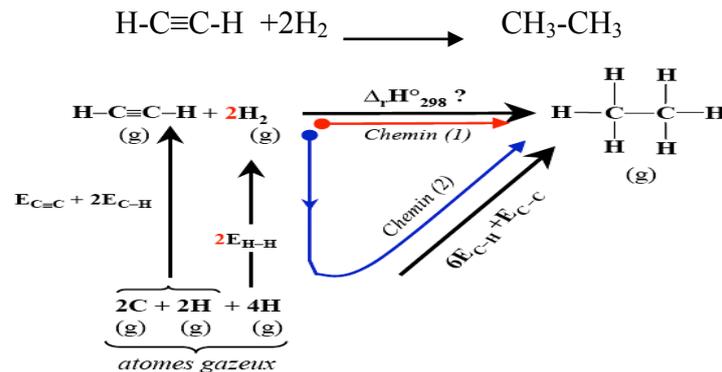
$$\Delta H^\circ_{\text{sublimation}} = -\Delta H^\circ_{\text{condensation}} \neq 0$$

2.2.5 Energie (ou enthalpie) de liaison

La chaleur d'une réaction quelconque est égale à la différence entre les énergies de liaisons des molécules des produits et les énergies des liaisons des réactifs.

$$\Delta_r H = \sum E(\text{produits}) - \sum E(\text{réactifs})$$

Exemple :



$$\Delta_r H^\circ_{\text{chemin}(1)} = \Delta_r H^\circ_{\text{chemin}(2)}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -E_{(\text{C}\equiv\text{C})} - 2E_{(\text{C}-\text{H})} - 2E_{(\text{H}-\text{H})} + 6E_{(\text{C}-\text{H})} + E_{(\text{C}-\text{C})}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 4E_{(\text{C}-\text{H})} + E_{(\text{C}-\text{C})} - E_{(\text{C}\equiv\text{C})} - 2E_{(\text{H}-\text{H})}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = E_{(\text{C}-\text{C})} + 4E_{(\text{C}-\text{H})} - E_{(\text{C}\equiv\text{C})} - 2E_{(\text{H}-\text{H})} \quad \square$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -83,1 - 4 \times 98,8 + 194 + 2 \times 104,2 = -75,9 \text{ kcal /mole}$$

3 Deuxième Principe de la thermodynamique

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un second principe dit aussi principe d'évolution déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite entropie (S).

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

- L'entropie S d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où :

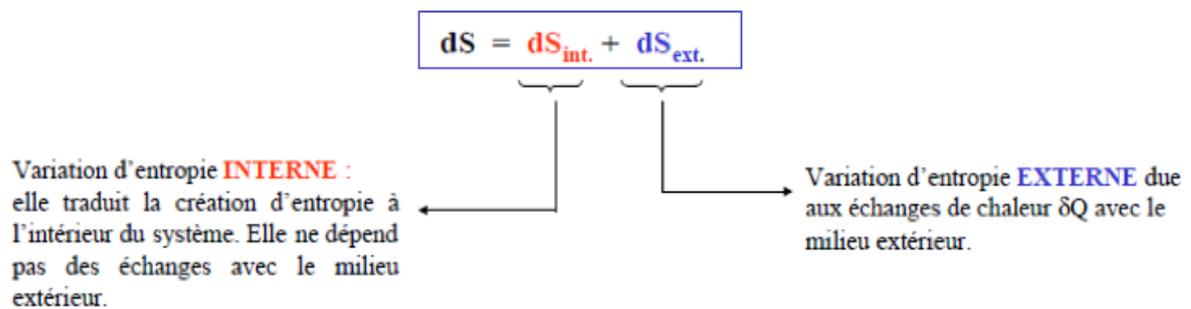
$$\Delta S > 0.$$

- L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

Contrairement au premier principe qui fait l'objet d'un seul énoncé, le second principe fait l'objet de plusieurs énoncés.

3.1 Énoncé du deuxième principe

Considérons un système fermé qui évolue de l'état **A** à l'état **B** ; supposons que sa température est uniforme en tout point de celui-ci, mais éventuellement variable au cours du temps. Si le système échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur **Q** que l'on peut décomposer en éléments δQ , échangés pendant le temps dT durant lequel la température est T , la variation d'ENTROPIE dS s'écrit :



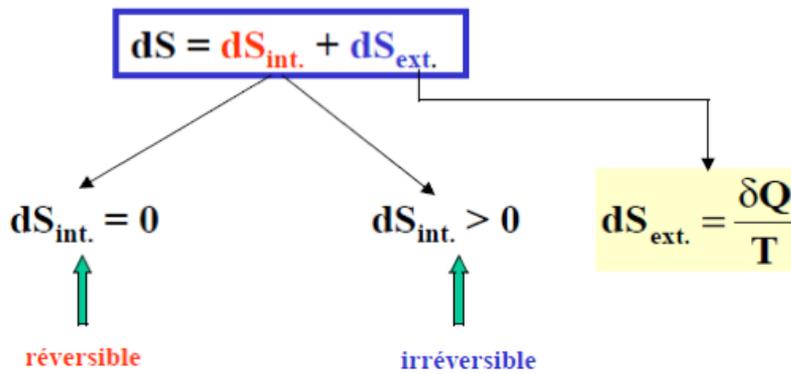
$dS_{int.}$:

- Lors d'une transformation **reversible** → le système est à tout instant en équilibre → $dS_{int.} = 0$
- Lors d'une transformation **irréversible** → création d'entropie : $S_{int.} \uparrow \rightarrow dS_{int.} > 0$

$dS_{ext.}$:

Lorsqu'un système subit une transformation au cours de laquelle il échange une quantité de chaleur dQ avec le milieu extérieur, à la température T : $dS_{ext} = \delta Q/T$

$$dS = dS_{int} + dS_{ext}$$
$$dS = dS_{int} + \delta Q/T$$



Donc :

Transformation réversible $\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$
Transformation irréversible $\Rightarrow dS > \frac{\delta Q}{T}$

3.2 Calcul de la variation d'entropie

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

3.2.1 Transformation isotherme

$$dS = dS_{int} + dS_{ext} \Rightarrow dS = dS_{int} + \delta Q/T$$

- Si le système évolue de façon **réversible** ($dS_{int} = 0$) de l'état initial (i) à l'état final (f):

$$\Delta S = \int_i^f dS = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Si le système évolue de façon **irréversible ou spontanée** ($dS_{int} > 0$) :

$$dS = dS_{int} + dS_{ext}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{irrév}}{T} + dS_{int.} > 0 \Rightarrow dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f dS > \int_i^f \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

3.2.2 Cas du système isolé :

Un systèmes isolés \Rightarrow la chaleur échangée avec le milieu extérieur est nulle : Dans ce cas :

$\Delta S = 0$ pour les transformations réversibles

$\Delta S > 0$ pour les transformations irréversibles

3.2.3 Variation de l'entropie au cours d'un changement d'état

Considérons l'équation bilan de la réaction de changement d'état physique (de l'état x à l'état y): $nA(x) \rightarrow nA(y)$

Pendant toute la durée du changement d'état effectué de façon réversible, à pression constante, la température du système reste constante.

$$\Delta_r S = \Delta_{c.e.} S = \frac{\Delta_{c.e.} H}{T_{c.e.}}$$

(c.e. = changement d'état)

$\Delta_{c.e.} H$ = enthalpie molaire de changement d'état ($\Delta_r H$) ou chaleur latente molaire du changement d'état à $P = cte$

$T_{c.e.}$ = température de transformation à laquelle les deux états sont en équilibre.

A l'état standard, on a :

$$\Delta_r S = \Delta_{c.e.} S = \frac{\Delta_{c.e.} H}{T_{c.e.}}$$

Changement d'état (c.e.)

Fusion : fus. : solide \Rightarrow liquide

Sublimation : sub. : solide \Rightarrow gaz

Vaporisation : vap. : liquide \Rightarrow gaz

3.2.4 Variation de température d'un composé sans changement d'état

Calcul de la variation d'entropie ΔS quand n moles d'une substance A de capacité calorifique molaire C_p sont chauffées lors d'une transformation réversible à pression constante de T_1 à T_2 :

$$n A_{T_1(x)} \xrightarrow{\Delta S} n A_{T_2(x)} \quad \text{état physique}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{p(\text{rév.})}}{T} = n C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

- Si C_p varie entre T_1 à T_2 on doit remplacer C_p par son expression $f(T)$ et intégrer la fonction résultante.
- Si C_p est constante entre T_1 et $T_2 \Rightarrow \Delta S = n C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
- De la même façon, lors d'une variation de température d'une transformation réversible à **volume constant**, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{v(\text{rév.})}}{T} = n \frac{C_v dT}{T}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{si } C_v = \text{cte})$$

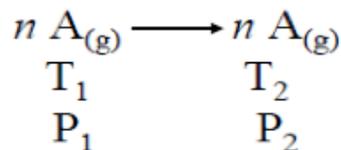
3.2.5 Expansion réversible isotherme ($T = \text{cte}$) d'un gaz parfait : $V_2 > V_1$

Nous avons vu que pour une transformation isotherme, $dU = 0$ (loi de Joule), car l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. U est constante, mais ΔS augmente.

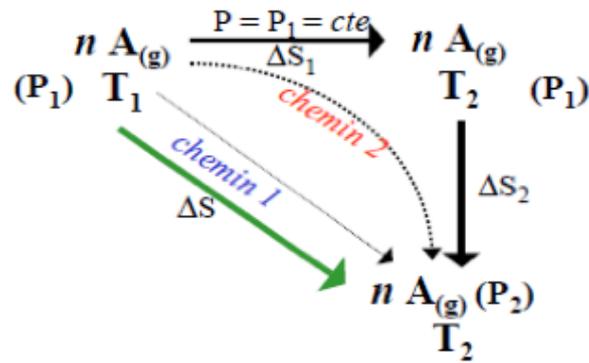
Pour calculer ΔS il faut connaître $Q_{\text{rév.}}$. Comme $dU = Q_{\text{rév.}} + W = 0 \Rightarrow Q_{\text{rév.}} = -W$

$$Q_{\text{rév.}} = n RT \ln \frac{V_2}{V_1} = n RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{donc} \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rév.}}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

3.2.6 Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'un changement de température et de pression.



On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



ΔS étant une fonction d'état, on a : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

3.3 Entropie des corps purs à zéro k : troisième principe de la thermodynamique.

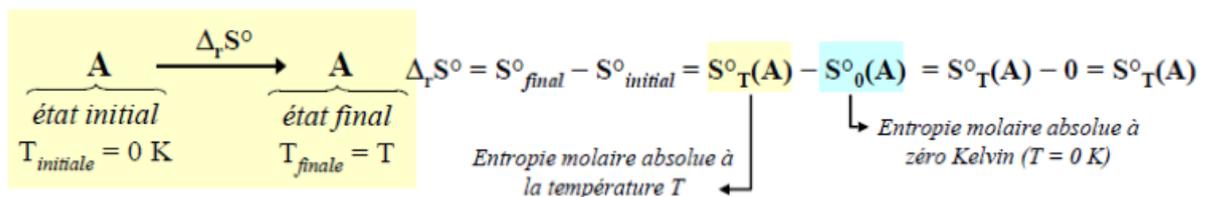
3.3.1 Enoncé :

Au zéro absolu l'entropie des corps purs (parfaitement cristallisés) est nulle. Au zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$) tous les constituants de n'importe quel système sont solides. Dans le cas d'un corps pur il ne lui correspond alors qu'un seul arrangement ou état microscopique (ordre parfait).

3.3.2 Entropie molaire absolue.

Le troisième principe permet d'attribuer une entropie absolue à tout corps pur porté à la température T . A l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée S°_T .

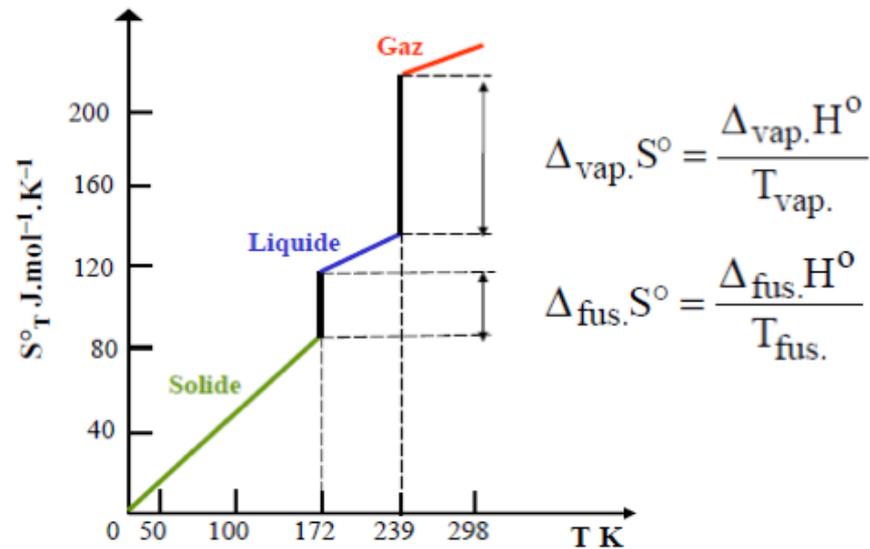
3.3.3 Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps donné (ou entropie molaire standard S°).



3.3.4 Comment calculer S°_T pour un composé pur ?

L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température T .

Ex : Variation de l'entropie du dichlore (Cl₂) avec la température.



On remarque que $\Delta_{\text{vap}}S^{\circ} > \Delta_{\text{fus}}S^{\circ} \Rightarrow$ l'augmentation du désordre, donc du nombre d'états microscopiques est plus importante lors de la vaporisation (\Rightarrow gaz) que lors de la fusion (\Rightarrow liq).

3.4 La variation d'entropie lors d'une réaction chimique

La fonction d'entropie permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique. Elle peut être positive ou nulle. Le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle réversible (équilibrée).

La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298\text{K}$) mise en jeu.

$$\Delta_r S^{\circ}_{298} = \Sigma \Delta S^{\circ}_{298}(\text{produits}) - \Sigma \Delta S^{\circ}_{298}(\text{réactifs})$$

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une nouvelle température est donnée par la relation de Kirchoff :

$$\Delta_r S^{\circ}_T = \Delta_r S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p \frac{dT}{T}$$

Avec :

$$\Delta C_p = \Sigma C_p(\text{produits}) - \Sigma C_p(\text{réactifs})$$

3.5 L'enthalpie libre d'une réaction chimique

L'enthalpie libre (**G**) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

$$\mathbf{dG = dH - T dS}$$
$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T \Delta S}$$

La relation suivante représente la fonction d'état dite de **GIBBS** appelée enthalpie libre.

$$\mathbf{\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T \Delta S^{\circ}_{298}}$$

ΔG° peut être aussi calculé selon l'expression suivante :

$$\mathbf{\Delta_r G^{\circ}_{298} = \Sigma \Delta G^{\circ}_{298} (produits) - \Sigma \Delta G^{\circ}_{298} (réactifs)}$$

ΔG° peut être calculé aussi à une température T est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T}$$

Avec et sont calculées en appliquant la loi de Kirchoff. L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle : $\Delta_r G^{\circ} = 0$

- Si la réaction est spontanée, < 0 . \Rightarrow sens 1
- Si la réaction est équilibrée, $= 0$. \Rightarrow équilibre
- Si la réaction a besoin d'un catalyseur, > 0 . \Rightarrow sens -1

3.5.1 Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux.

$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT = (VdP + TdS) - TdS - SdT$ avec $dH = VdP + TdS$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT \text{ à } T = \text{cte} ; dT = 0 \Rightarrow \mathbf{dG = VdP}$$

1 mole de gaz parfait $\Rightarrow PV = 1 RT \Rightarrow V = RT/P$

$$dG = VdP = RT \frac{dP}{P} \Rightarrow \int dG = RT \int \frac{dP}{P} \Rightarrow G = RT \ln P + cte$$

$$\text{à } P_{\text{réf.}} = P^\circ = 1 \text{ bar} \Rightarrow G = G^\circ \text{ d'où } cte = G^\circ - RT \ln P^\circ$$

$$\text{d'où } G = RT \ln P + G^\circ - RT \ln P^\circ = G^\circ + RT \ln P/P^\circ$$

$$G = G^\circ + RT \ln P/P^\circ$$
$$P^\circ = 1 \text{ bar}$$

3.5.2 Relation entre G et l'activité a.

3.5.2.1 Enthalpie libre d'un composé X.

$$G_{X(T)} = G^\circ_{X(T)} + RT \ln a_X \quad \text{avec } a_{(X)} : \text{activité du constituant (X)}$$

$$\text{Solide pur : } a_{(X)} = 1$$

$$\text{Liquide pur : } a_{(X)} = 1 (\approx \text{solvant})$$

$$\text{Solution : } a_{(X)} = C_i / C^\circ \text{ avec } C_i : \text{concentration et } C^\circ : \text{concentration de référence} \\ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Gaz parfait : } a_{(X)} = P_i / P^\circ \text{ avec } P^\circ : \text{pression de référence} = 1 \text{ bar}$$

3.5.2.2 Cas d'un mélange de plusieurs gaz A, B et C.

$$G_{A(T)} = G^\circ_{A(T)} + RT \ln \frac{P_{(A)}}{P^\circ} \quad \text{pression partielle du gaz A dans le mélange}$$

état de référence : gaz A sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$

De même pour les gaz B et C, on a :

$$G_{B(T)} = G^\circ_{B(T)} + RT \ln P_{(B)} ; G_{C(T)} = G^\circ_{C(T)} + RT \ln P_{(C)}$$

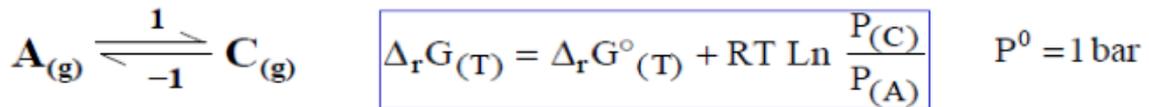
3.5.2.3 En solution :

$$G_{A(T)} = G^\circ_{A(T)} + RT \ln \frac{C_{(A)}}{C^\circ} = G^\circ_{A(T)} + RT \ln C_{(A)}$$

$C^\circ = \text{concentration de référence} = 1 \text{ mole.L}^{-1}$

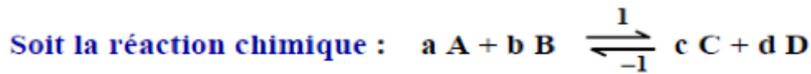
3.5.3 Calcul de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T)$

• Exemple 1



On suppose (à T donnée) que $G_f < G_i$ à la réaction $A \rightarrow C$ correspond : $\Delta G = G_f - G_i < 0$

• Exemple 2

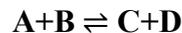


$$\Delta_r G_{(T)} = \Delta_r G^{\circ}_{(T)} + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_B^b \cdot a_A^a} \right) \rightarrow = \Phi \text{ quotient réactionnel}$$

$$\Phi = \frac{(\text{activité du produit C})^c (\text{activité du produit D})^d}{(\text{activité du réactif A})^a (\text{activité du réactif B})^b}$$

4 Les équilibres chimiques

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique suivante :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque du système, la thermodynamique chimique indique que ce système va évoluer de façon à minimiser son enthalpie libre G. Selon l'état de départ, cette évolution pourra se faire soit dans le sens 1 (sens direct), soit dans le sens 2 (sens indirect).

Un système physico-chimique évoluera de manière irréversible jusqu'à ce qu'il atteigne un état dans lequel l'équilibre thermique et mécanique est atteint et dont la composition des espèces (réactifs et produits) ne varie plus. Cet état est appelé état d'équilibre du système physico-chimique.

On peut distinguer deux cas :

- Le mélange à l'équilibre a des concentrations significatives tant en produits qu'en réactifs. On parlera de réaction limitée.
- Le mélange à l'équilibre a des concentrations en produits très largement supérieures à celles en réactifs. On parlera dans ce cas de réaction totale.

Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé

dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).

- Si l'équilibre est réalisé entre des constituants se trouvant dans la même phase, il est dit **homogène**.
- Si les constituants se trouvent dans des phases différentes, il est dit **hétérogène**.

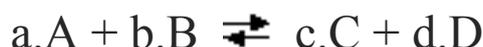
Exemples :

Equilibre hétérogène : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Equilibre homogène : $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$

4.1 Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

La formule de la constante d'équilibre a pu être mise en évidence sur base de résultats expérimentaux.



<p>A,B = réactifs C,D = produits</p>	<ul style="list-style-type: none"> • a,b,c,d : coefficients stœchiométriques. • [A],[B],[C], [D] : les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits. • P_A, P_B, P_C et P_D les pressions respectives des réactifs et des produits. • X_A, X_B, X_C et X_D les fractions molaires des réactifs et des produits.
--------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

K_c = notation de la constante d'équilibre exprimée en fonction des concentrations.

La loi d'action de masse relative aux concentrations s'écrit :

$$K_c = [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d / [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

K_c ne dépend que de la température.

- Si K_c est grand → on tend vers la réaction complète.
- Si K_c est très petit → on tend vers une réaction impossible.

La loi d'action de masse relative aux pressions partielle s'écrit :

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b$$

K_p ne dépend que de la température.

La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_x = (X_C)^c \cdot (X_D)^d / (X_A)^a \cdot (X_B)^b$$

K_p ne dépend que de la température.

Relation entre les trois constantes K_p , K_c et K_x :

D'après l'équation des gaz parfaits que :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \implies P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Remplaçons les pressions partielles par leurs valeurs en fonction des concentrations :

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b = ([C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b) RT^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\implies K_p = K_c (RT)^\Delta$$

$$: \Delta = (c+d)-(a+b)$$

D'autre part, on sait que selon la loi des gaz parfaits la pression totale P est donnée par la relation :

$$P = \frac{\sum n_i RT}{V} \quad \text{et la pression partielle } P_i \text{ relative à un constituant } i \text{ est donnée par}$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \text{On sait également que } X_i, \text{ la fraction molaire relative à un constituant } i \text{ est:}$$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\implies X_i = \frac{P_i}{P} \implies P_i = X_i P$$

En remplaçant les pressions partielles par leurs valeurs en fonctions des fractions molaires dans l'expression de K_p , on obtient :

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b = (X_C)^c \cdot (X_D)^d / (X_A)^a \cdot (X_B)^b \cdot P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\implies \boxed{K_p = K_x P^\Delta}$$

$$\implies \boxed{K_p = K_x P^\Delta = K_c (RT)^\Delta}$$

Remarque :

Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables, par contre, si

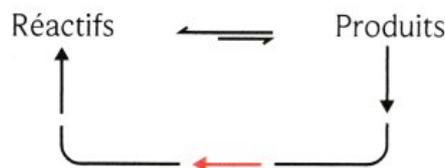
le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que **K_x** et **K_c**.

4.2 Déplacement de l'équilibre (effet de différents facteurs sur l'équilibre)

- Puisqu'à l'équilibre les vitesses des réactions directes et inverses sont égales, les facteurs qui modifient les vitesses de réaction auront un effet sur l'équilibre.
- Si $V_{\text{réaction directe}} > V_{\text{réaction inverse}}$:
 - La formation de produit sera favorisée



- Si $V_{\text{réaction inverse}} > V_{\text{réaction directe}}$:
 - La formation de réactif sera favorisée



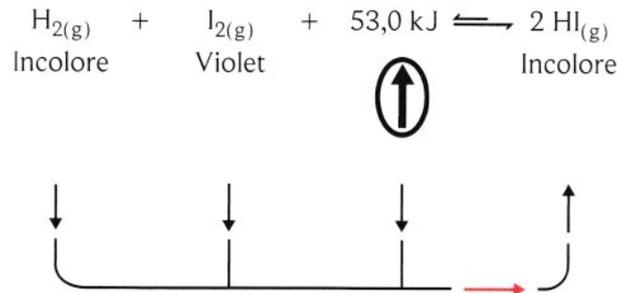
Loi de modération de LE CHÂTELIER.

Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre, le système évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.

a) Effet de la température. Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où $\Delta_r H$ est positif

Exemple d'une réaction endothermique:

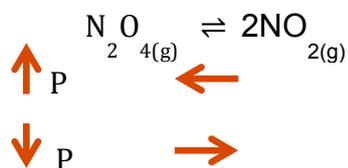
Une augmentation de température favorise la réaction directe



De même, une diminution de température favorisera la réaction inverse.

Changement imposé	Schématisation
Augmentation de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$
Diminution de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$

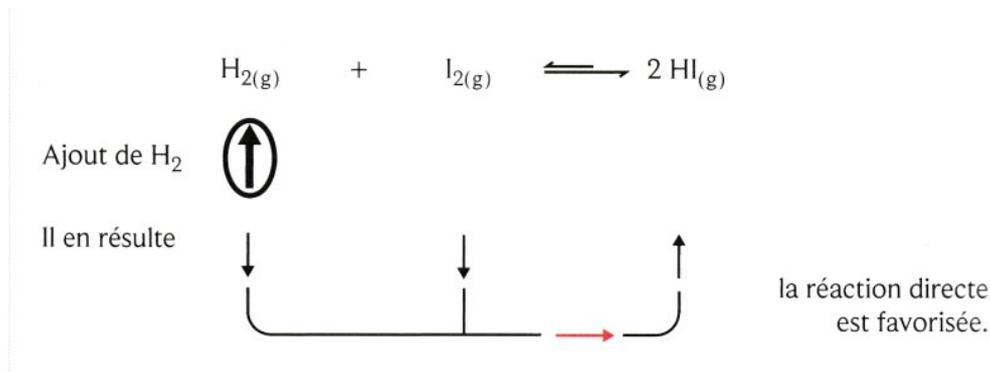
b) Variation de la pression totale. Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.



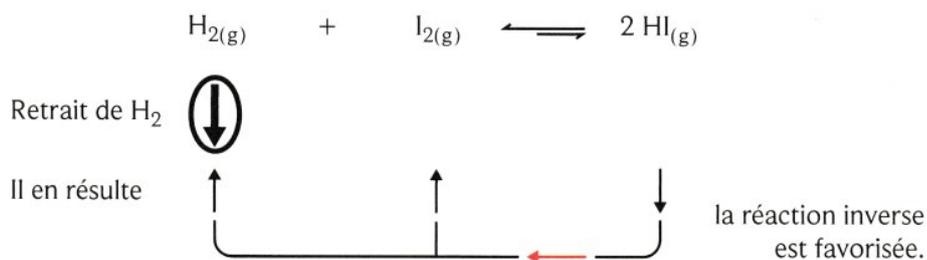
De même, si on diminue la pression, l'équilibre se déplacera du côté où il y a le plus grand nombre de moles afin de ré-augmenter cette pression.

c) Effet des variations de concentration (ou de pression partielle). Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.

- Il favorise alors la réaction directe, donc la formation de produits.



- En réalité, l'augmentation de la concentration d'un réactif augmente la vitesse de la réaction directe.
- À l'inverse, lorsqu'on diminue la concentration d'un des réactifs, le système cherche à l'augmenter et favorise ainsi la réaction inverse (formation de réactifs).



- En réalité, la vitesse de la réaction directe diminue et la réaction inverse devient donc plus rapide ce qui favorise la formation de réactifs.

5 Références & Bibliographie conseillée

- O. Perrot, Cours De Thermodynamique I.U.T. De Saint-Omer Dunkerque, 2011
- R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le Boiteux Et C. Rivenc Thermodynamiques, Cours Et Travaux Dirigés De Thermodynamique Université Bordeaux 1, 2003
- A. Gruger, C. Quivoron ; Thermodynamique Et Équilibres Chimiques, Université Paris (1997)
- H. Nacer, Rappels De Cours Et Recueil D'exercices Corrigés Thermodynamique, Université Ben -Aknoun Alegria (2003)
- M. Elamine Djeghla, Thermodynamique Générale, École Nationale Polytechnique, Alegria (2011)