



# Thermochimie

AP2

2019-2020

LAMHAMDI Abdellatif

## I- Description d'un Système:

Système: Un système est un ensemble d'objets ou de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système :constitue le milieu extérieur. L'ensemble du système et du milieu extérieur : constitue l'univers.



Système ouvert: échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

Système fermé: échange uniquement de l'énergie avec le milieu extérieur (Objet de notre étude).

Système isolé: n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur.

# I.1 Energie pouvant être échangés

- En thermodynamique, l'énergie totale d'un système dépend de son mouvement( $E_c$ ), sa position( $E_p$ ) et sa nature propre( $U$ ).

$$E_T = E_p + E_c + U$$

- Energies échangées dans une réaction chimique:

Les énergies mises en jeu lors d'une réaction chimique sont de deux formes:

Quantité de chaleur : **Q** et travail mécanique de la pression extérieur: **W**, unité J

- Convention de signe:

Un travail  $W$  ou une quantité de chaleur  $Q$  reçus par le système, sont comptés positivement.  $W > 0$ ,  $Q > 0$

Un travail ou une quantité de chaleur fournis par le système, sont comptés négativement.  $W < 0$ ,  $Q < 0$

# II- transformation d'un système

- Il ya transformation lorsqu'une des variables d'états caractérisant le système évolue.
- Chauffage, refroidissement, compression, détente, réaction chimique ...

**Une transformation réversible** est réalisée dans des conditions telles que le passage de l'état initial à l'état final se fasse par une infinité d'états intermédiaires proches de telle manière qu'on peut revenir en passant par les mêmes états intermédiaires. (c'est une transformation lente): le système reste en équilibre avec le milieu extérieur tout au long de la transformation.

Les transformations spontanées sont **irréversibles**. (c'est une transformation rapide)

Exp: les réaction chimiques sont irréversible

## II.1 Transformation réversible/ irréversible

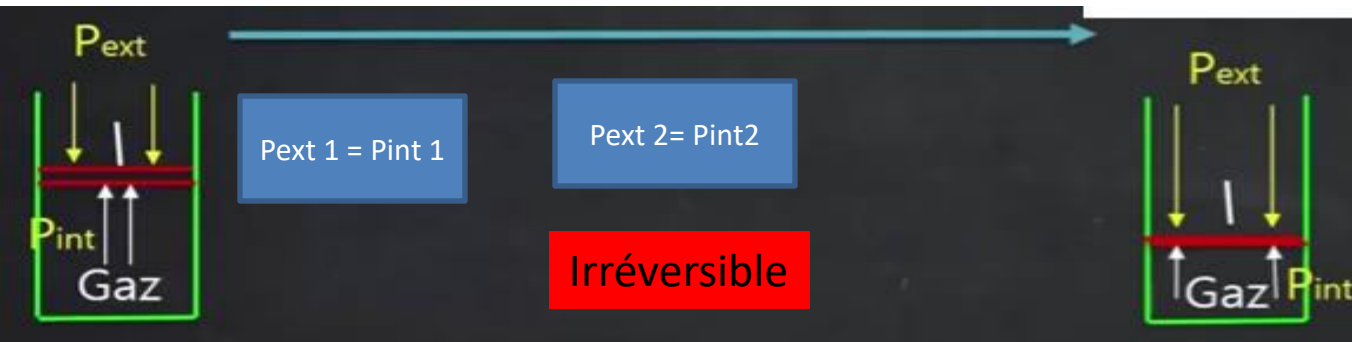


Réversible

Transformation  
lente

$\Delta V < 0$   
 Compression  $w > 0$

$$\delta W = -p_{\text{ext}} \delta v = -p_{\text{int}} \delta v = -nRt \delta v/v$$



Irréversible : Transformation rapide :  $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}} = p_{\text{final}}$   
 $\delta W = -p_{\text{ext}} \delta v = -p_{\text{fin}} \delta v$  donc  $w = -p_{\text{fin}}(v_2 - v_1)$

## II.2 Grandeurs extensives et intensives

- **Variables extensives** → proportionnelles à la quantité de matière, ils sont additives.  $X(S1 \cup S2) = X(S1) + X(S2)$

- **Variables intensives** indépendantes de la quantité de matière.

Si :  $X(S1) = X(S2)$ , alors  $X(S1 \cup S2) = X(S1) = X(S2)$

Applications:

La température est une variable définissant l'état d'un système physique, c'est une variable **intensive**, donc **Non additive**

$$T(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

$$T(^{\circ}\text{K}) = 25(^{\circ}\text{C}) + 273.15 = 298.15^{\circ}\text{K}$$

$$T(^{\circ}\text{Fahrenheit}) = 9/5 t(^{\circ}\text{C}) + 32$$

La température renseigne sur l'..... ou le niveau de la chaleur

quantité

La chaleur est une grandeur qui peut être caractérisée par une .....

intensité

## II.3 Notion de phase

Système dont les propriétés sont les mêmes en tout point du système.

Les trois états(solide, liquide, gaz) sont trois phases distincts

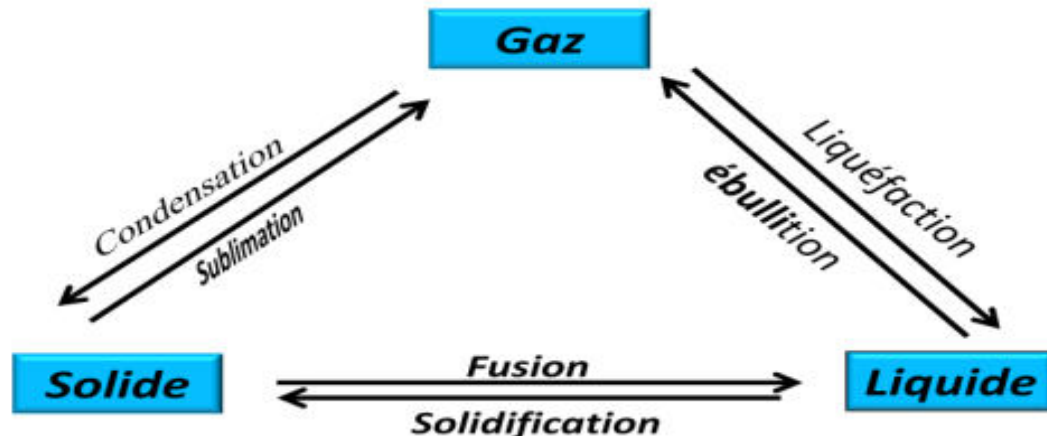
Un mélange de gaz ne forme qu'une seule phase

Un mélange de liquides non miscible forme autant de phase qu'il ya de liquides non miscibles.

En générale ; les solides sont non miscibles.

Un système comportant une seule phase est dit homogène

Un système comportant plusieurs phases est dit hétérogène



## II.4 Equation d'état

Une équation d'état est une relation qui relie les différentes variables d'état d'un système, à l'équilibre thermodynamique.

- Exemple : Dans le cas où le système est un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

- P : Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa) :  
 $1\text{atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ pa} = 760 \text{ mmHg}$
- V : Volume du système en  $\text{m}^3$  (  $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$  )
- T : Température du système en Kelvin (K)
- n : nombre de moles de gaz du système en moles (mol)
- R : Cste des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



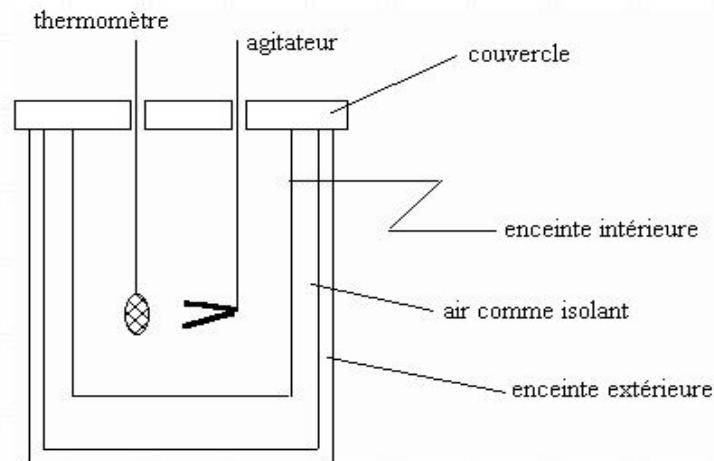
## II.5 Fonction d'état

- Fonction extensive qui ne dépend que des seules variables d'état du système
- Au cours d'une transformation, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi.
- Exemple de fonction d'état:
  - Énergie interne  $U$
  - Enthalpie  $H = U + PV$
  - Entropie  $S$
  - Enthalpie libre  $G = H - TS$

## II.6 Transformations particulières

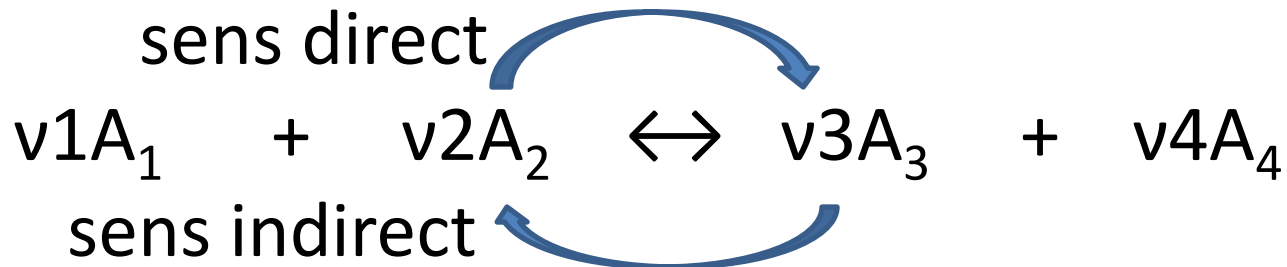
- Transformation isotherme :  $T = \text{cte}$
- Transformation isobare :  $P = \text{cte}$
- Transformation Isochore  $V = \text{cte}$ .
- Transformation adiabatique : transformation effectuée sans transfert thermique avec le milieu extérieur ( $Q = 0$ ). exp: le calorimètre

*Calorimètre de Berthelot*



## II.7 Réaction chimique

- Une réaction chimique traduit la modification des liaisons entre atomes ou ions, et qui a comme conséquences : des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.
- Evolution d'une réaction chimique:
- - Ecriture d'une équation bilan:



- - Avancement d'une réaction

## II.8 Avancement d'une réaction chimique: $\xi$ <sup>(xi)</sup>

•	$v_1 A_1$	+	$v_2 A_2$	$\rightarrow$	$v_3 A_3$	+	$v_4 A_4$
• t = 0	$n^{\circ}1$		$n^{\circ}2$		<u>0</u>		0
• A t	$n_i$ $n^{\circ}1 - v_1 \xi$		$n^{\circ}2 - v_2 \xi$		$v_3 \xi$		$v_4 \xi$

Chaque état intermédiaire est caractérisé par son avancement «  $\xi$  » en mol. Pour une réaction totale, l'avancement maximal est atteint lorsqu'il y a disparition totale d'au moins un réactif (**réactif limitant**).

$$A_i \text{ réactif} : \xi = \frac{n_i - n_i^0}{-V_i}$$

$$A_i \text{ produit} : \xi = \frac{n_i - n_i^0}{+V_i}$$

Application :

Réactif  
limitant  
TiCl<sub>4</sub>

Equation		TiCl <sub>4</sub>	+ 2Mg	$\rightarrow$ Ti	+ 2 MgCl <sub>2</sub>
Etat	avancement	nTiCl <sub>4</sub>	nMg	nTi	nMgCl <sub>2</sub>
Initial	0	0.08	0.2	0	0
En cours	$\xi$	0.08- $\xi$	0.2-2 $\xi$	$\xi$	2 $\xi$
final	$\xi_{\max}$	0	0.04	0.08	0.16

# Application :

L'oxyde de cuivre réagit avec le carbone pour former du dioxyde de carbone et du cuivre métal. Soit 0.02 mol de CuO et 0.05 mol de C

- Déterminer l'avancement de la réaction chimique.

Equation		2CuO	+ C	→	CO <sub>2</sub>	+ 2 Cu
Etat	avancement	n CuO	n C		nCO <sub>2</sub>	nCu
Initial	0	0.02	0.05		0	0
En cours	ξ	0.02- 2ξ	0.05 -ξ		ξ	2ξ
final	ξ <sub>max</sub>	0	0.04		0.01	0.02

# III. Principes de la thermodynamique

- Objectifs :
- Prévoir l'évolution d'un système: réaction chimique
- Les échanges d'énergies associés: calculer  $\Delta U$ ,  $\Delta H..$
- Etat final d'un système: équilibre d'une réaction

# A- 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique et la réaction chimique

- Dans le cas d'un système isolé, l'énergie ne peut être détruite ou créée; elle ne peut que se transformer (**principe d'équivalence**).
- L'énergie est échangée sous forme de transfert thermique et de travail.
- Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état conservative, appelée énergie interne et notée U, telle que
- $\Delta U = W + Q$  : **premier principe**
- transformation élémentaire :  $dU = \delta W + \delta Q$

**l'énergie contenue dans un système isolé ou qui évolue selon un cycle fermé reste constante, quelles que soient les transformations qu'il subit.**

# 1) Transformations particulières

- $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$ ,
- à V constant : transformation isochore:  
 $dU = \delta Q_v$  et  $\Delta U = Q_v$
- à P constant :  $d(PV) = PdV$  donc  
 $\delta Q_p = d(PV) + dU$  Ou  $\delta Q_p = d(U + PV) = dH$

On définit alors une fonction d'état appelée fonction enthalpie H telle que:  $H = U + PV$

Donc  $\Delta H = Q_p$



## 2) Capacité calorifique

- À  $p = \text{cte}$ , on définit  $\Delta H = Q_p = n \int c_p \cdot dT$
- à volume constant = transformation ISOCHORE,  $\Delta U = Q_v = n \int c_v \cdot dT$
- $C_p$  et  $C_v$  sont respectivement les capacités calorifiques molaires à pression et à volume constante.
- Si  $C_p$  ne dépend pas de la température ,
- $\Delta H = Q_p = n c_p (T_f - T_i)$  alors

$$C_p = \frac{1}{n} \times \frac{Q_p}{T_f - T_i}$$

$C_p$ : énergie à fournir pour augmenter de 1 degré, 1 mole de constituant à pression constante

## Exemple

Détermination d'une chaleur latente de changement d'état

$$Q_p = n \Delta H_{\text{fus}} = n L_f$$

- On introduit un morceau de glace de masse  $m_1$ , de capacité calorifique massique  $C_1$  et de température  $t_1 < 0$ , dans un calorimètre contenant une masse  $m_2$  d'eau liquide de capacité  $C_2$  et de température  $t_2 > 0$ , la température finale d'équilibre est  $t_e > 0$ , quelle sont les chaleurs mise en jeu dans le calorimètre?

Chaleur pour élever la température de glace de  $t_1$  à  $0^\circ\text{C}$   $Q_1 = m_1 C_1 (0 - t_1)$

Chaleur de fusion de glace à  $0^\circ\text{C}$   $Q_2 = m_1 L_f$

Chaleur pour élever la température de l'eau de  $0^\circ\text{C}$  à  $t_e$   $Q_3 = m_1 C_2 (t_e - 0)$

Chaleur perdue par l'eau à  $t_2$   $Q_4 = m_2 C_2 (t_e - t_2)$

Le calorimètre est un système isolé  $Q_t = 0 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$

La mesure de  $t_e$ , permet de déterminer la chaleur latente de fusion de glace  $L_f$

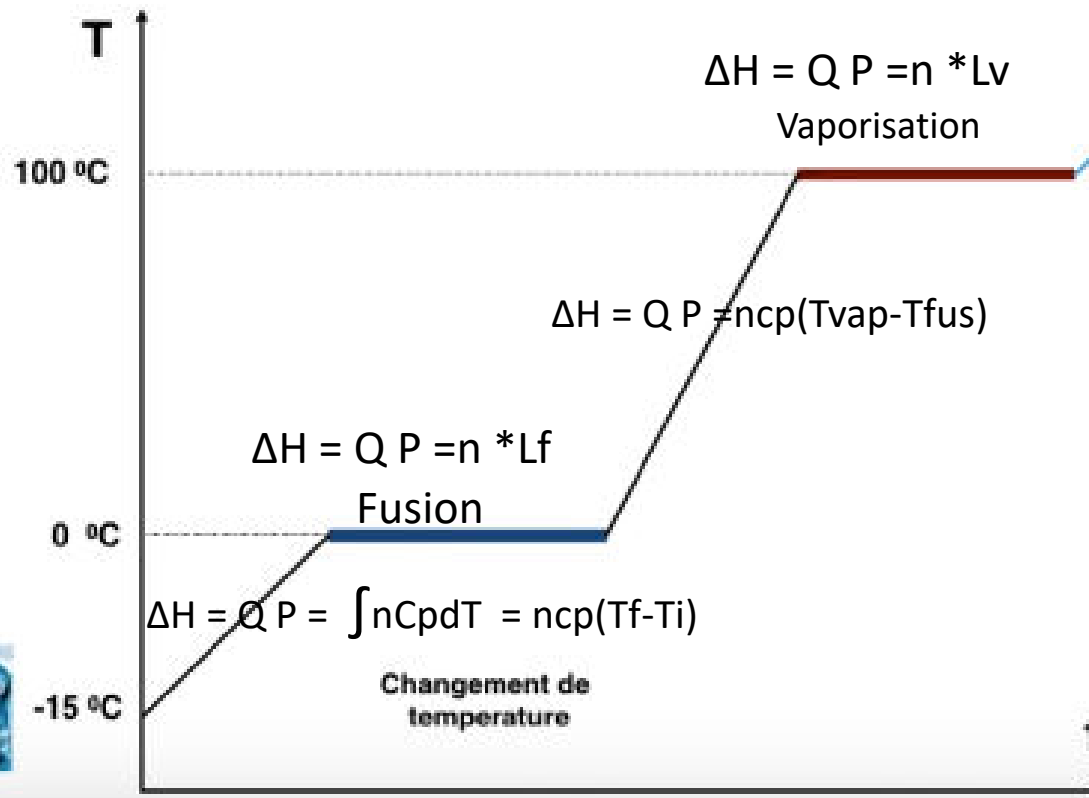
# 3) Enthalpie de changement d'état

Passage direct d'un corps de l'état solide à l'état gazeux

Etat gazeux

Sublimation

$$\Delta H = Q P = ncp(T_f - T_{vap})$$



$$\Delta H_r = ncp(T_f - T_i) + n * L_f + ncp(T_{vap} - T_{fus}) + n * L_v + ncp(T_f - T_{vap})$$

# 4)Chaleur de réaction

- L'enthalpie de réaction d'un composé chimique, est l'enthalpie par le système pour une mole de réaction en J/mol
- $$\text{C}_{\text{graphite}} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta H_r} \text{CO}_2$$
- Une réaction chimique dont l'enthalpie de réaction négative est dite exothermique, puisqu'elle libère de la chaleur
- Une réaction chimique dont l'enthalpie de réaction positive est dite endothermique, elle nécessite un apport de la chaleur pour se produire.

## 5) L'état standard

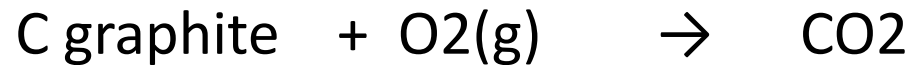
- L'état standard d'un composé physicochimique est défini par son état physique stable à la température  $T$ , sous pression standard  $p = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ pa}$
- Le plus souvent, la température de référence de  $298.15^\circ\text{K}$ : est la température choisie pour constituer les tables de grandeurs thermodynamiques standard.

## 6) Exemples d'état standard de quelques corps purs

Élément chimique	Symbole	Numéro atomique	Espèce chimique de l'état standard	État	Formule chimique
Hydrogène	H	1	Dihydrogène	Gazeux	H <sub>2</sub> (g)
Hélium	He	2	Hélium	Gazeux	He(g)
Carbone	C	6	Graphite	Solide	C <sub>(graphite)</sub>
Azote	N	7	Diazote	Gazeux	N <sub>2</sub> (g)
Oxygène	O	8	Dioxygène	Gazeux	O <sub>2</sub> (g)
Fluor	F	9	Difluor	Gazeux	F <sub>2</sub> (g)
Phosphore	P	15	Phosphore blanc	Solide	P <sub>4</sub> (s)
Fer	Fe	26	Ferrite α	Solide	Fe <sub>(α)</sub>
Cuivre	Cu	29	Cuivre α	Solide	Cu <sub>(α)</sub>

## III.7) Enthalpie standard de formation

- L'enthalpie standard de formation à T ( $\Delta H_f^\circ T$ ), d'un composé chimique est la différence d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des corps simples, purs pris dans l'état standard .
- Exemple : l'enthalpie standard de formation à T de CO<sub>2</sub>(g)  
: C'est l'enthalpie standard de la réaction de formation à partir des corps simples stables dans l'état standard à T.



mole

# Enthalpie standard de formation de quelques composés à 298 °K

Composé chimique	Masse molaire (g/mol)	$\Delta H_f^0(298)$ (kJ/mol)
CO <sub>2</sub> (g)	44,010	-393,52
CO(g)	28,011	-110,58
NO(g)	30,008	90,32
NH <sub>3</sub> (g)	17,031	-45,91
CH <sub>4</sub> (g)	16,043	-74,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	30,068	-84,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	44,094	-103,88
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	58,12	-124,78
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g)	72,146	-146,50
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (g)	86,172	-167,25
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (g)	110,198	-187,89
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g)	114,224	-208,52
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	28,054	52,49
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g)	42,078	20,42
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	26,038	226,81
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	78,108	82,96
<b>H<sub>2</sub>O (l)</b>	<b>18</b>	<b>-285.1</b>

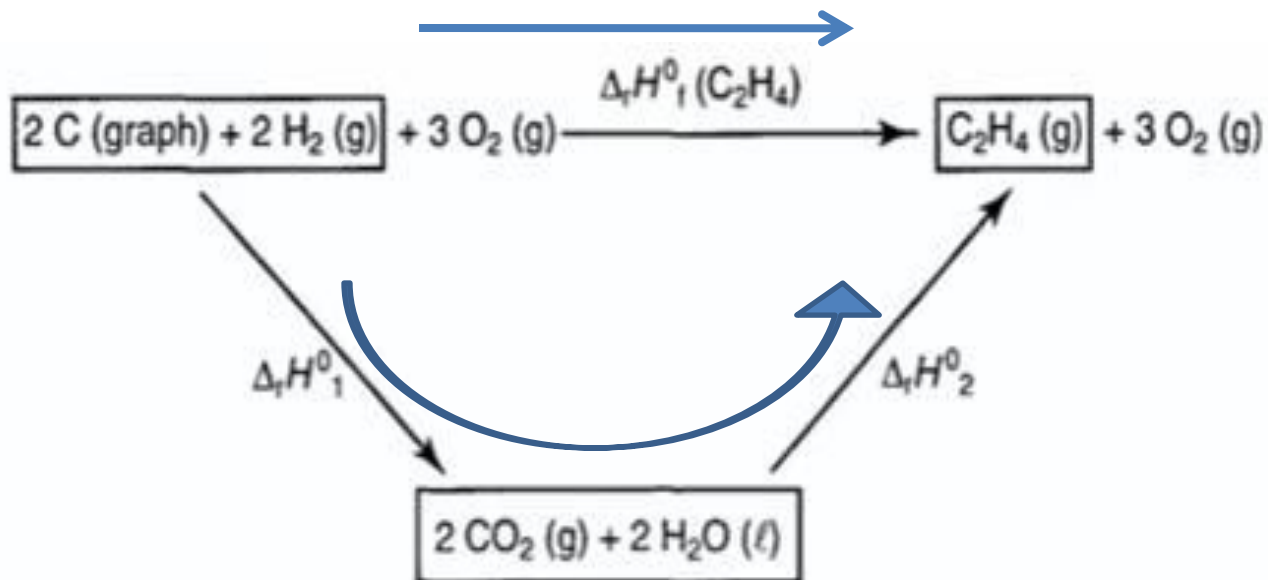


# III.8- Loi de HESS(Cycle thermochimique)

- L'enthalpie de réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits(état final), diminuée de la somme enthalpies de formation des réactifs(état initial) en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction:

$$\Delta H_r = \Delta H_f(\text{produits}) - \Delta H_f(\text{réactifs})$$

H est une Fonction d'état: ne dépend pas du chemin suivi



- **Exercices d'application :**

Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'hexane (l) connaissant son enthalpie standard de combustion ainsi que les  $\Delta_f H^\circ$  de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux.

On donne:

$$\Delta_{Comb} H^\circ(C_6H_{14}, l) = -4163,1 \text{ kJ/mol ;}$$

$$\Delta_f H^\circ(CO_2, g) = -393,51 \text{ kJ/mol ;}$$

$$\Delta_f H^\circ(H_2O, l) = -285,83 \text{ kJ/mol ;}$$

# Exercices (loi de Hess)

Exercice I) Calculer l'enthalpie de réaction



$$\Delta H_f : \quad -46 \qquad \qquad 0 \qquad \qquad +90.37 \qquad \qquad -285.1$$

+ énergie

- Sachant que les enthalpies de formation des réactifs et produits :  
(voir table thermodynamique)

-1166 Kj



$$\Delta H_f : \quad -103.88 \qquad \qquad 0 \qquad \qquad -393.52 \qquad \qquad -285.1$$

- énergie

$\Delta H_r = -2217 \text{ Kj}$  donc exothermique

Si on donne 33 g de  $\text{C}_3\text{H}_8$  quelle est la chaleur libérée?

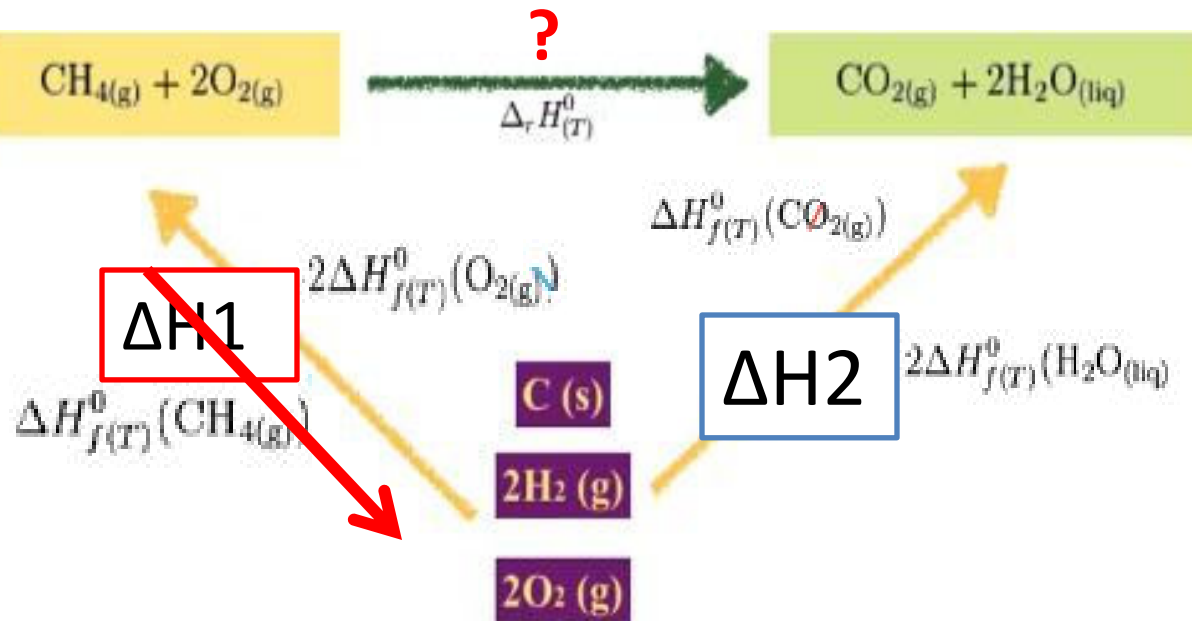
$M(\text{C}_3\text{H}_8) : 44 \text{ g/mol}$

nombre de mol  $n = 0.75 \text{ mol}$

$Q_p = -1662 \text{ kJ}$

# 1) Application:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^\circ \quad (\text{loi de Hess})$$

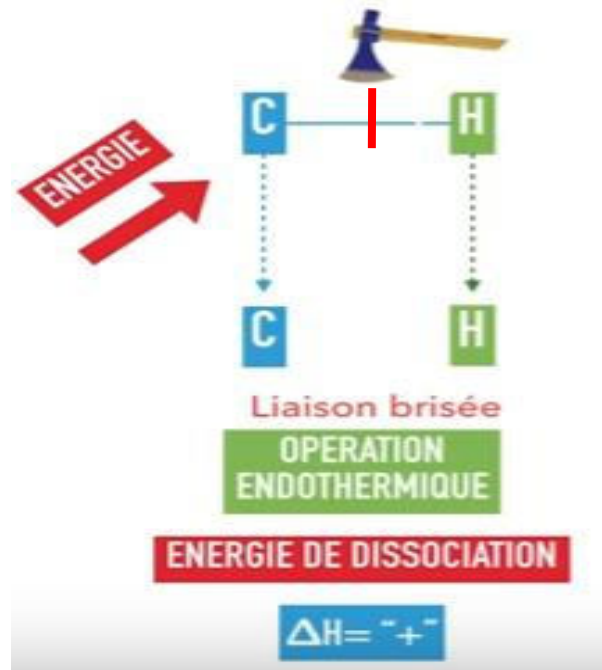


$$\Delta_r H(T) = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i(T)}^0$$

$$\Delta_r H(T) = \Delta H_{f(T)}^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta H_{f(T)}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) - \Delta H_{f(T)}^0(\text{CH}_4(\text{g})) - 2\Delta H_{f(T)}^0(\text{O}_2(\text{g}))$$

## 2) Enthalpie de dissociation

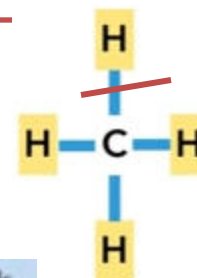
- C'est l'énergie nécessaire pour briser une liaison chimique



- Energie de formation de la liaison = - Energie de dissociation

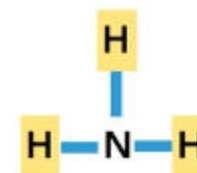
# Exemples

- Méthane: CH<sub>4</sub>
- Energie de dissociation :  $\Delta H_d = +4 \Delta H(\text{C-H})$   
 $= 4 * (413) \text{ KJ/mol}$

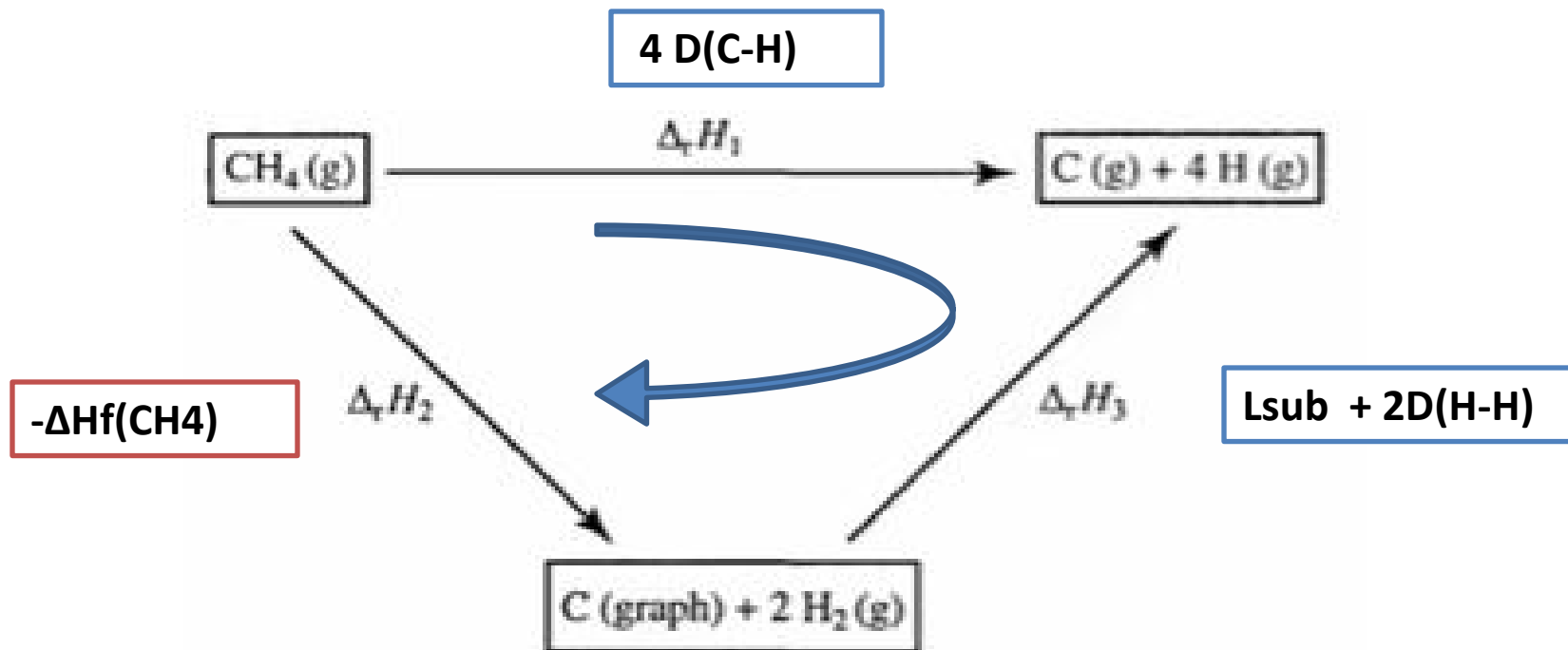


Single Bonds				Multiple Bonds			
H—H	432	N—H	391	I—I	149	C=C	614
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208	C≡C	839
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175	O=O	495
H—Br	363	N—Cl	200	S—H	347	C=O*	745
H—I	295	N—Br	243	S—F	327	C≡O	1072
C—H	413	N—O	201	S—Cl	253	N=O	607
C—C	347	O—H	467	S—Br	218	N=N	418
C—N	305	O—O	146	S—S	266	N≡N	941
C—O	358	O—F	190	Si—Si	340	C≡N	891
C—F	485	O—Cl	203	Si—H	393	C=N	615
C—Cl	339	O—I	234	Si—C	360		
C—Br	276	F—F	154	Si—O	452		
C—I	240	F—Cl	253				
C—S	259	F—Br	237				
		Cl—Cl	239				
		Cl—Br	218				
		Br—Br	193				

- NH<sub>3</sub>
- Energie de formation :  $\Delta H_f = -3\Delta H(\text{N-H})$   
 $= -3 * (391) \text{ KJ/mol}$



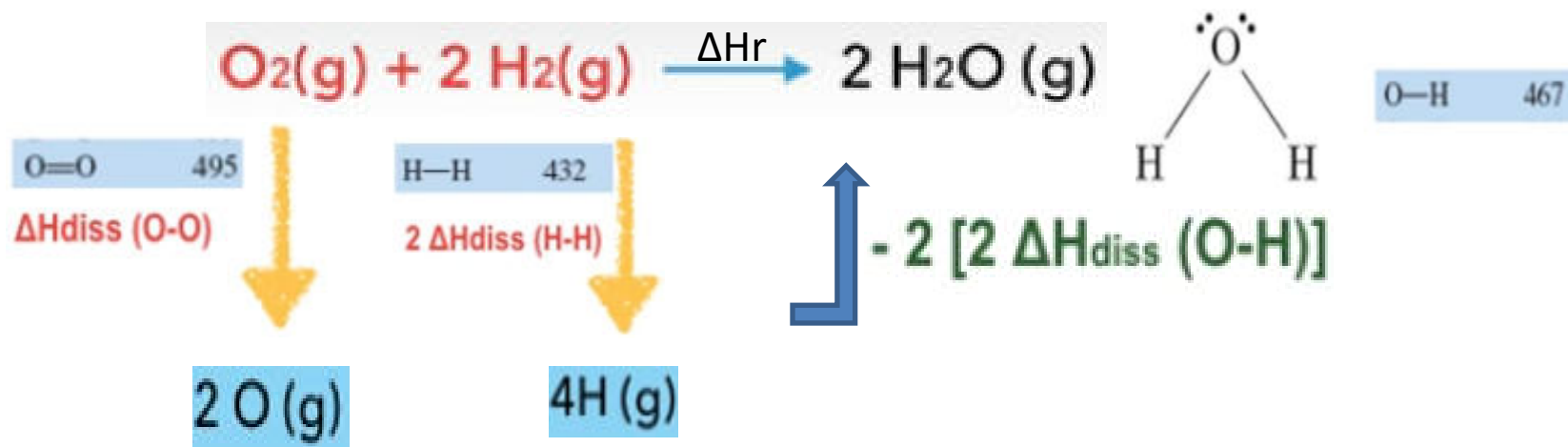
### 3) Energie ou enthalpie de liaison $E_{(C-H)}$



$$4 * D(\text{C-H}) = L_{\text{sub}} + 2 D(\text{H-H}) - \Delta H_f(\text{CH}_4)$$

$$E(\text{C-H}) = -D(\text{C-H}) = \frac{1}{4} [ \Delta H_f(\text{CH}_4) - L_{\text{sub}} - 2 D(\text{H-H}) ]$$

## 4) Enthalpie de réaction de formation de l'eau



$$\Delta H_r = 2 \Delta H_{\text{diss}}(\text{H}-\text{H}) + \Delta H_{\text{diss}}(\text{O}-\text{O}) - 4 \Delta H_{\text{diss}}(\text{O}-\text{H})$$

$2(432) \text{ KJ/MOL}$   $495 \text{ KJ/MOL}$   $-4 (467) \text{ KJ/MOL}$

$$\Delta H_r = -509 \text{ KJ/MOL} \longrightarrow \Delta H_{f(T)}^0(\text{H}_2\text{O}) = -254 \text{ KJ/MOL}$$

**Enthalpie de formation** : est l'enthalpie acquise par le système lors de la formation d'une mole du produit étudié .

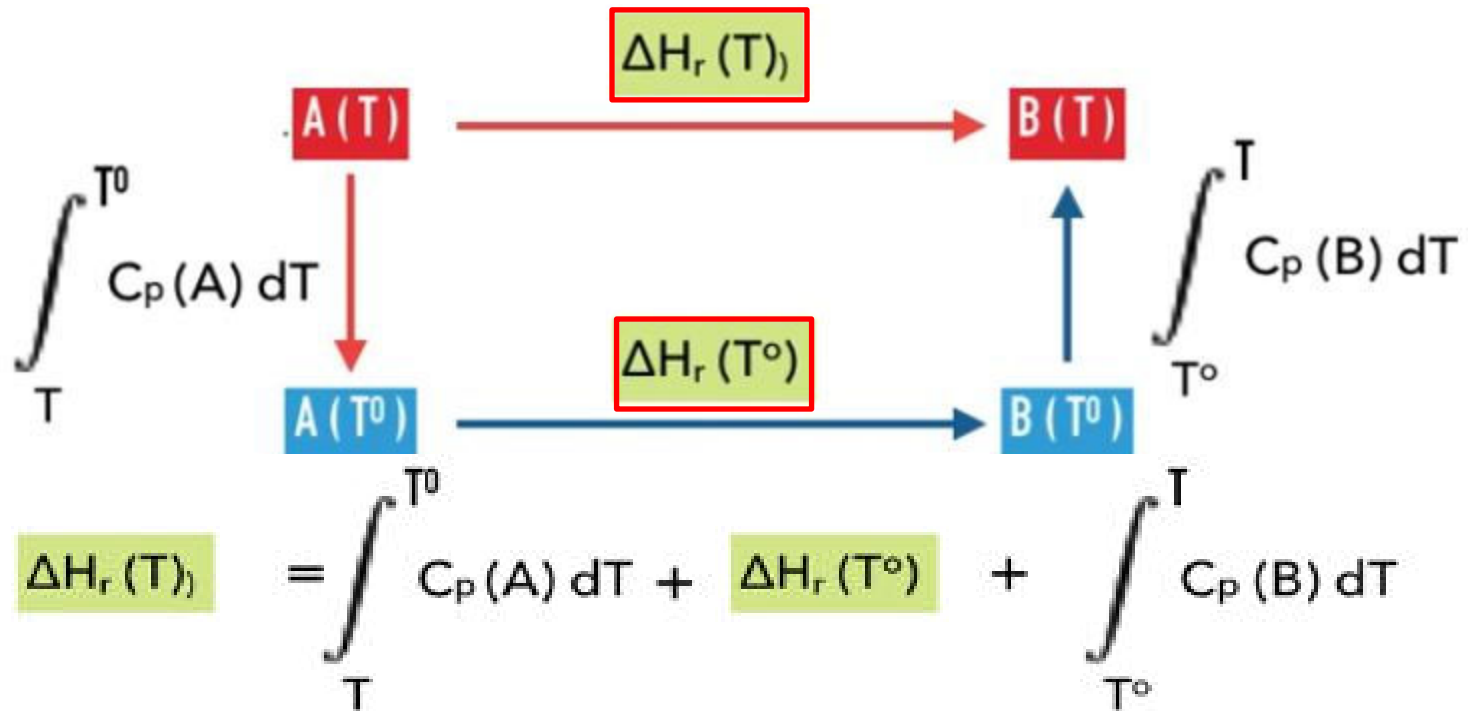




$$\Delta H = Q_p = n \int c_p \cdot dT$$

## 5) Loi de Kirchhoff

- Pour calculer la variation d'enthalpie de réaction à une température  $T$ , il faut connaître l'enthalpie de réaction à  $298^\circ\text{K}$ .



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

# B- 2ème principe de la thermodynamique

**Définition:** Il existe une grandeur d'état extensive appelée entropie notée **S** qui caractérise l'état de désordre du système. **S** en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

La variation de cette entropie entre deux états A et B est formulée par:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{REV}}}{T}$$

## Enoncé du deuxième principe :

Au cours d'une transformation Spontanée, L'entropie de l'Univers (Systeme + Milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution.

L'Univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

Une transformation est spontanée, s'il se produit naturellement (détente d'un gaz)

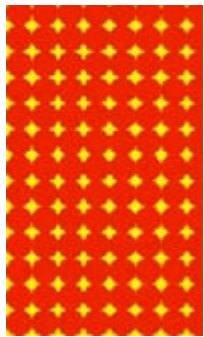
La chaleur passe d'un objet chaud à un objet froid, et jamais d'un objet froid à un objet chaud

Le fer exposé à l'eau et l'oxygène forme de la rouille, mais la rouille ne redevient pas spontanément du fer

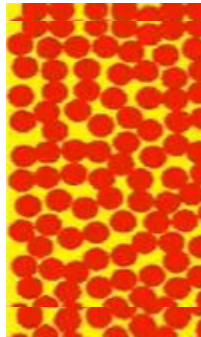


L'entropie augmente si :

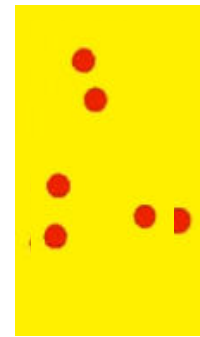
- Les solides fondent ou se subliment
- Une réaction chimique provoque une augmentation du nombre de molécules de gaz.
- Une substance est chauffée: agitation des particules



Solide



Liquide



Gaz



# C - 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

L'entropie est proportionnelle à la quantité de matière, entropie molaire  $S = n_i S_i$   
L'entropie molaire est une caractéristique d'un corps pur dans des conditions données.

Sous  $P = P^\circ = 1 \text{ Bar}$  :  $S_i^\circ$  entropie molaire standard.

**Les tables thermodynamiques** donnent les entropies molaires standard à 298K.

Unité :  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'entropie d'un système est liée à l'état de désorganisation de celui-ci, plus un système est désordonné et plus l'entropie est grande.

L'entropie molaire de tous les corps purs cristallisés tend vers 0 lorsque la température tend vers : 0K. ( à  $T = 0\text{K}$ ,  $S = 0$ )

3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

→ Quand les produits contiennent plus de molécules de gaz que les réactifs.



cette réaction mène à plus de désordre et par conséquent elle est favorisée selon le critère entropique, elle est spontanée (favorisée).

# 1) Calcul de l'entropie standard d'une réaction loi de HESS

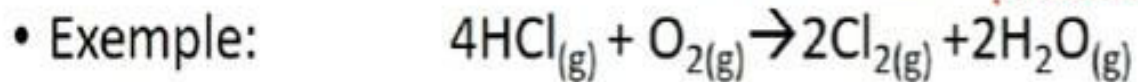


$$\Delta S_r^\circ = \sum v_i S_i^\circ(\text{produits}) - \sum v_j S_j^\circ(\text{réactifs})$$

- Attention: Même les corps simples ont une entropie  $S^\circ$  non nulle (à  $T > 0$  K).

- Entropie est nulle à 0 Kelvin.

- L'entropie se détermine par:  $\Delta_r S = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs})$



$$= -128.8 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

En  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$S^\circ \text{HCl}$	$\rightarrow 186,8$
$S^\circ \text{O}_2$	$\rightarrow 205$
$S^\circ \text{Cl}_2$	$\rightarrow 223$
$S^\circ \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 188$

## Conditions de température pour qu'une réaction soit spontanée :

La réaction peut avoir lieu spontanément si :  $\Delta S_r^\circ + \Delta S^\circ_{\text{ext}} > 0$  : (1)

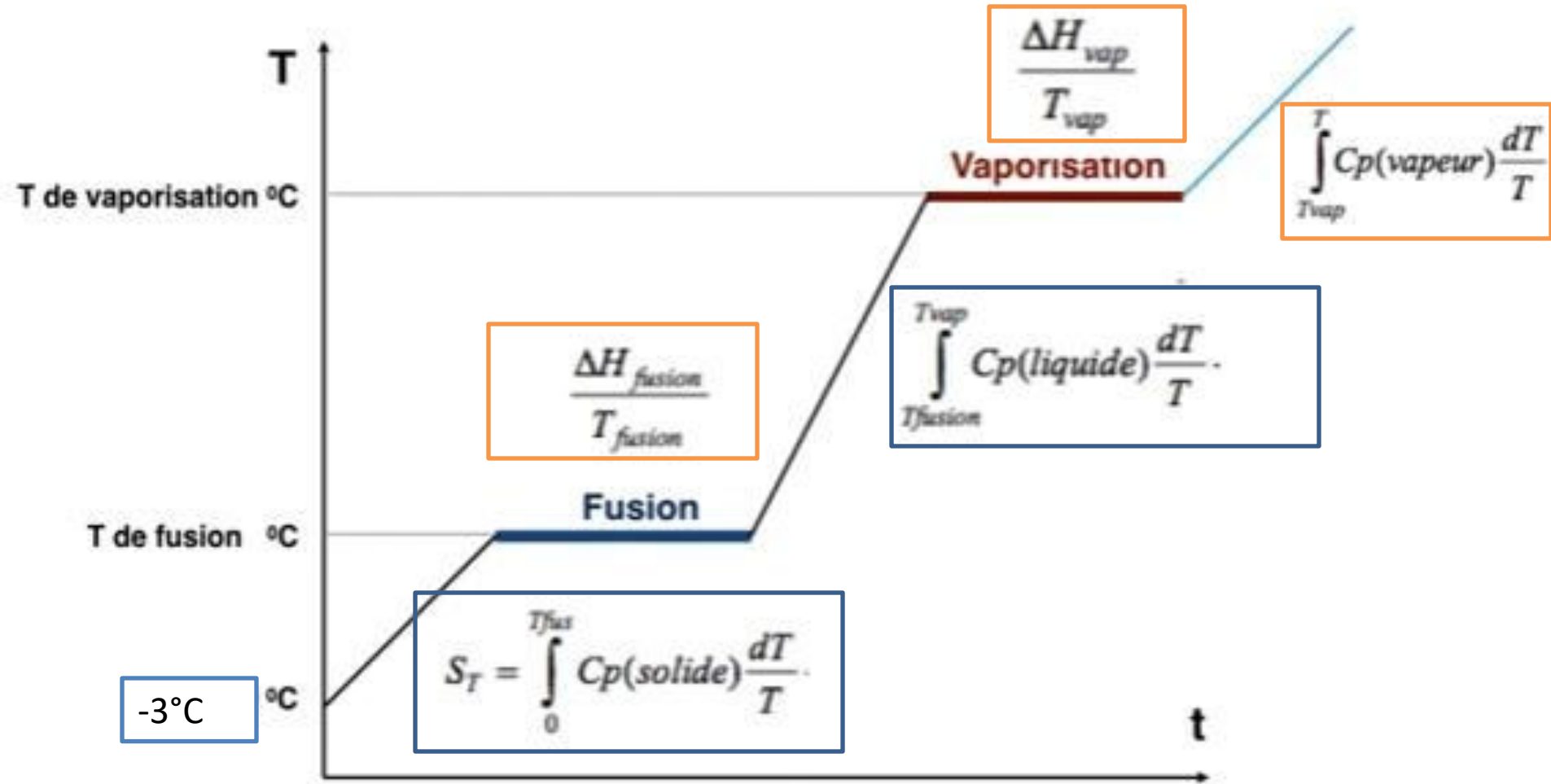
$$\Delta S_r^\circ = \sum v_i S^\circ_i(\text{produits}) - \sum v_j S^\circ_j(\text{réactifs}) \text{ (calculée à 298K)}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{ext}} = -\Delta H_r^\circ / T \quad (\Delta H_r^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ_i(\text{produits}) - \sum v_j \Delta H_f^\circ_j(\text{réactifs}))$$

D'après (1), on a :  $(\Delta S_r^\circ - \Delta H_r^\circ / T) > 0$

Donc :  $\Delta S_r^\circ > \Delta H_r^\circ / T$

## 2) Entropie de changement d'état: Solide → Gaz

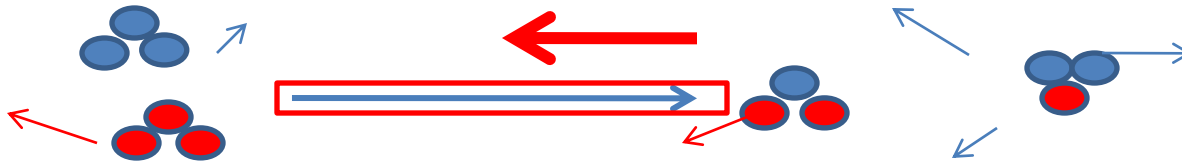


$$\Delta S = \int_0^{T_{fus}} Cp(solide) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{fusion}} + \int_{T_{fusion}}^{T_{vap}} Cp(liquide) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T Cp(vapeur) \frac{dT}{T}$$

# 3) Critère d'évolution spontanée d'une réaction chimique

- $\Delta H = Q_p$  ( $p = \text{cte}$ )
- $A + B \rightarrow C + D + \text{énergie}$   $\Delta H < 0$  exothermique
- $A + B + \text{énergie} \rightarrow C + D$ ,  $\Delta H > 0$  endothermique
- Si  $\Delta H < 0$  et  $\Delta S > 0$ , c'est une réaction spontanée
- Si  $\Delta H < 0$  et  $\Delta S < 0$  ??

Lequel des deux va gagner; on peut pas choisir, on va introduire la  $T^\circ\text{C}$  (Energie cinétique)



À  $T$  faible énergie cinétique faible, les réactifs ont l'environnement favorable pour réagir, donc l'enthalpie domine et la réaction est spontanée.

À  $T$  haute,  $E_c$  haute, pas de réaction et l'entropie domine.

La grandeur qu'on doit choisir il faut qu'il soit négative pour que la réaction soit spontanée.  $\Delta H - T \Delta S < 0$   **$\Delta G < 0$  : enthalpie libre**

La température est une mesure microscopique de l'énergie cinétique macroscopique

# 4) Enthalpie libre G

$$\Delta G_T = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G_{298} = (8,314)(298) \ln \frac{5(1,013)}{1(1,013)}$$

$$= 4,02 \text{ kJ}$$

- Énergie de Gibbs  $G = H - T \cdot S$
- Variation de  $G =$  variation d'énergie liée à une réaction chimique ( $\Delta G < 0$ ), pour que l'énergie globale du système fermé en réaction chimique
- $\Delta G < 0$  pour une réaction chimique spontanée

$$G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S$$

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT, \text{ et } dU = dW + dQ$$

$$\text{soit : } dU = dQ - P \cdot dV = T \cdot dS - P \cdot dV ; \text{ donc } dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

Pour une transformation isotherme, on peut écrire :  $dG = V \cdot dP$

$$G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} V \cdot dP$$

Pour  $n$  moles de gaz parfait:

$$G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si on choisit  $P_1 = 1 \text{ bar}$  (l'état standard), Pour une mole d'un gaz pur, l'enthalpie libre molaire à la pression  $P$ :

$$G_T^P = G_T^\circ + RT \ln P$$



- La variation d'enthalpie libre, notée  $\Delta_r G^\circ$ , d'un système, associée à une réaction chimique est donnée par l'équation de **Gibbs**:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

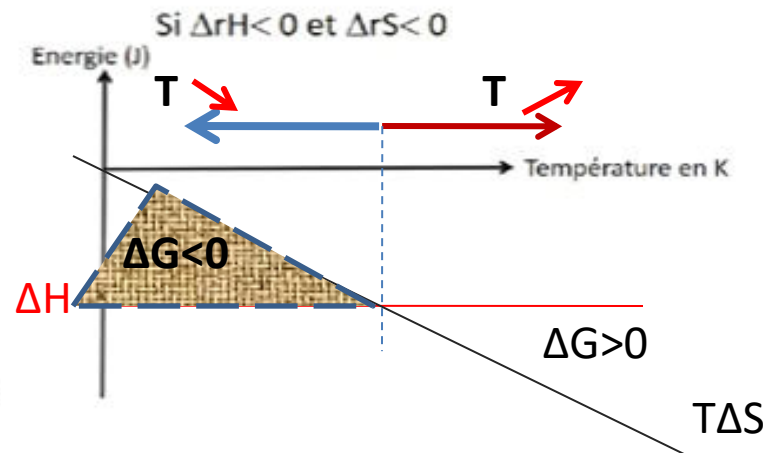
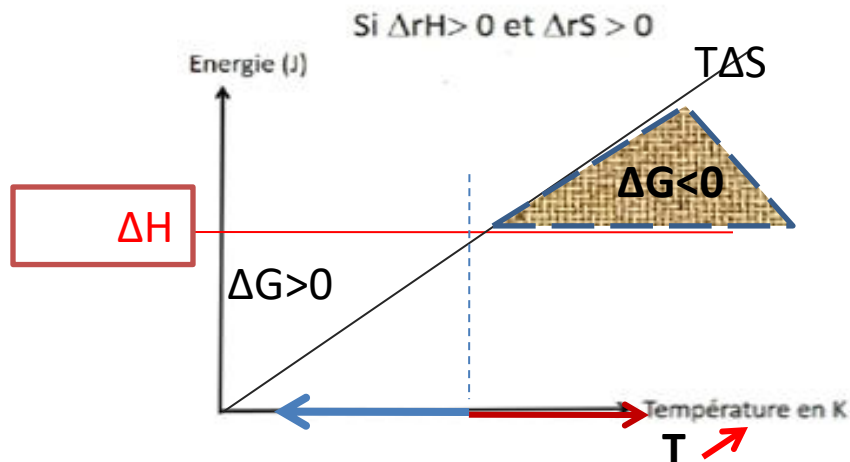
- Si  $\Delta_r G^\circ < 0 \rightarrow$  transformation spontanée
- Si  $\Delta_r G^\circ > 0 \rightarrow$  transformation non-spontanée
- Si  $\Delta_r G^\circ = 0 \rightarrow$  transformation à l'équilibre

Loi de Hess

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ (\text{produits}) - \sum \Delta_f G^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

- Si  $\Delta_r H < 0$  et que  $\Delta_r S > 0$  alors  $\Delta_r G < 0 \rightarrow$  spontanée  $\forall$  la température
- Si  $\Delta_r H > 0$  et que  $\Delta_r S < 0$  alors  $\Delta_r G > 0 \rightarrow$  non-spontanée  $\forall$  la température



Exemples : Evolution d'un équilibre par variation de pression

Réaction chimique	Variation de pression	Réaction favorisée
$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \leftrightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$	Augmentation	<b>Inverse</b>
$\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$	Diminution	<b>Inverse</b>
$\text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(v)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	Augmentation	<b>Directe</b>
$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{HI}_{(g)}$	Diminution	<b>Aucune</b>

## Exercice d'application :

**Déplacement d'un équilibre par variation de température ou de pression.**

Prévoir, sur les équilibres suivants :

a) L'effet d'une élévation de température.

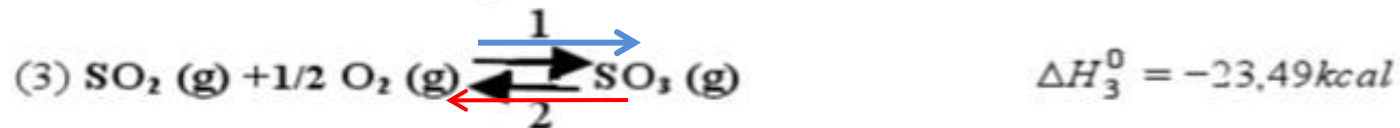
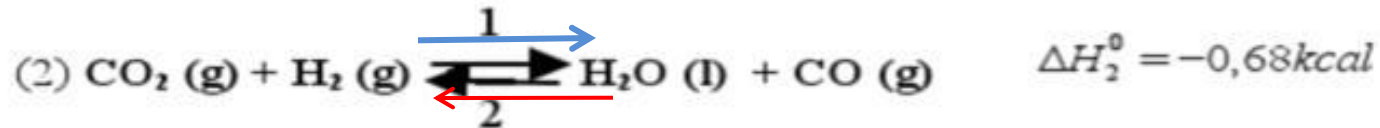
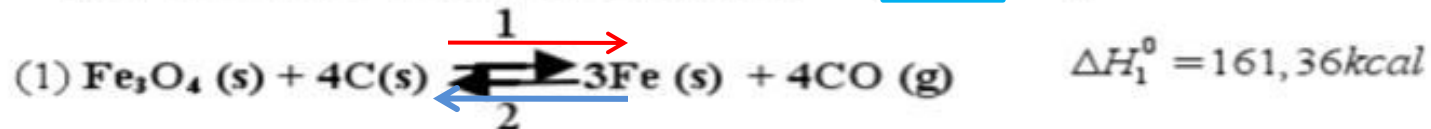


température.

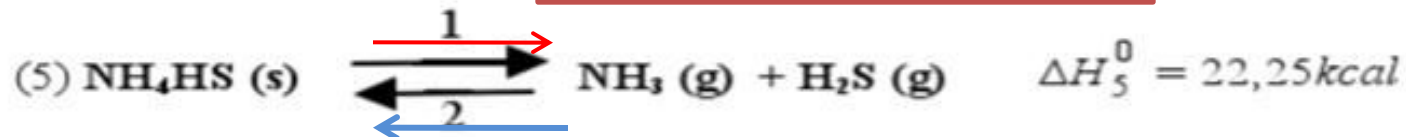
b) L'effet d'une élévation de pression.



pression.

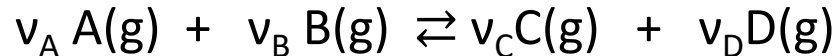


La Pression n'a aucun effet



## 5) Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard

- Considérons une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits :



la concentration molaire d'un constituant  $[A] = n_A / V = P_A / RT$

Loi d'action de masse:

$$K_C = \frac{[C]^{v_C} \cdot [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} \cdot [B]^{v_B}} = K_P (RT)^{-\Delta_r \nu(g)}$$

$$K_P = \frac{P_C^{v_C} \cdot P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} \cdot P_B^{v_B}}$$

La variation de l'enthalpie libre entre l'état initial et un état d'avancement quelconque avant l'équilibre : **Hess**

$\Delta_r G_T = v_C G_T(C) + v_D G_T(D) - v_A G_T(A) - v_B G_T(B)$  En appliquant pour chaque constituant la relation:

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

$$\Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \quad \text{ou} \quad \Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^{v_C} \cdot P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} \cdot P_B^{v_B}}$$

### Exercice :

A 298K, 100mol de NH<sub>3</sub>, 50 mol de N<sub>2</sub> et 70 moles de H<sub>2</sub> sont mélangées sous la pression totale de 700bars.

a-Quelle est l'enthalpie libre de la réaction, on donne :  $\Delta G^\circ = -138919\text{J}$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_P$$

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{\frac{3}{2}} \times P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}$$

Calcul des pressions partielles :  $P_i = x_i P$

$$P_{\text{NH}_3} = X_{\text{NH}_3} P = 0,455 \cdot 700 = 318,5 \text{ bar}$$

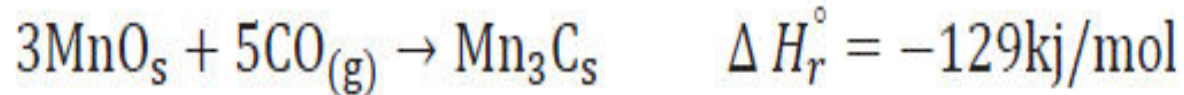
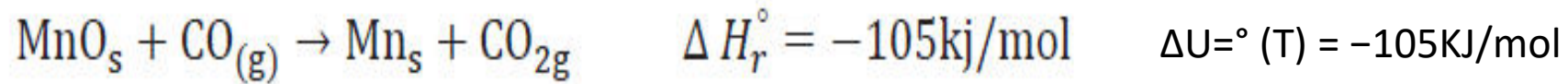
$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} P = 0,227 \cdot 700 = 222,5 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} P = 0,318 \cdot 700 = 222,5 \text{ bar}$$

$$K_P = \frac{318,5}{222,5^{\frac{3}{2}}_{\text{N}_2} \times 222,5^{\frac{3}{2}}_{\text{H}_2}} = 0,0076$$

## Exercices:

Calculer la valeur de l'énergie interne standard de réaction  $\Delta U_r^\circ$



$$\Delta U = -129 + 5 \times 8,31 \cdot 10^{-3} \times 298$$

$$\Delta U^\circ (T) = -126,52 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta U = -57,05 + 0,5 \times 8,31 \cdot 10^{-3} \times 298$$

$$\Delta U (T) = -55,81 \text{ KJ/mol}$$

# 6) Déplacement d'un équilibre

- III-1-Principe de **Le Chatelier**
- Enoncé : Lorsqu'on applique à un système chimique une perturbation par la modification de l'un des facteurs d'équilibre, l'équilibre se déplace dans le sens diminuant l'effet de la perturbation.
- Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer. C'est la loi de modération.

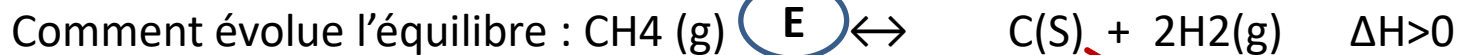
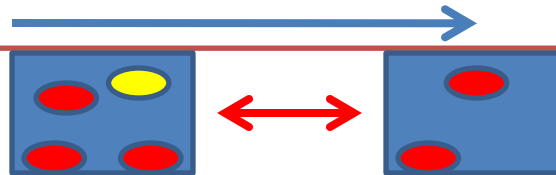
Soit la réaction à l'équilibre suivante:



À t éq (mol)            8.8            0.638            3.65

On augmente la concentration de NH<sub>3</sub> à 3.65 mol/l, comment évolue la réaction?

Si on augmente la pression?



A- si on augmente la température? Sens direct

B- si on élève la pression? Sens inverse

# Examen 2017-2018

- Quel sera l'effet d'une augmentation de la température et d'une diminution de la pression sur les équations de réaction suivantes:
- 1-  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 80\text{Kj}$
- 2-  $2\text{NH}_3(\text{g}) + 50 \text{ Kj} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$
- 3-  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 50 \text{ Kj}$



# Exercice d'application

- Calculer la chaleur de la réaction à pression constante (1 atm) et à  $T = 298^\circ\text{K}$ :



D'après les données suivantes en **Kj/mol**:

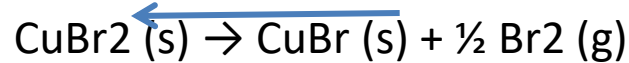
- $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H1 = -890$
- $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad , \quad \Delta H2 = -1559.8$
- $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H3 = -285.8$
- En déduire la chaleur de réaction à volume constant

Combinaison linéaire :65 Kj/mol

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n = Q_v + RT \Delta n$$

## Exercice d'application :

On considère la réaction :



1. Dans quel sens cette réaction se produit-elle à 298K et sous une pression de 1atm ?
2. A quelle température ces trois composés coexistent à la pression atmosphérique ? On suppose que les valeurs  $\Delta h_f(298)$  et  $S_{298}$  ne varient pas avec la température.

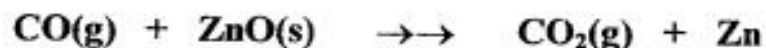
	$\Delta h_{f,298}^0$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$S_{298}^0$ (cal.mol <sup>-1</sup> )
CuBr <sub>2</sub> (s)	-33,2	30,1
CuBr(s)	-25,1	21,9
Br <sub>2</sub> (g)	7,34	58,64

$$\Delta G = 5.47 \text{ Kcal/mol}$$

$$T = 557.3 \text{ }^\circ\text{K}$$

## Réduction de l'oxyde de Zinc par l'oxyde de carbone :

On essaye d'étudier les conditions thermochimiques nécessaires pour l'obtention du métal Zn(s) par réduction de son oxyde ZnO(s) par le monoxyde de carbone selon la réaction :



Pour cela on dispose des données thermochimiques suivantes à 300°K et p = 1 atm.

Composés	Zn(s)	ZnO(s)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mole <sup>-1</sup> )	0	- 315,0	- 110,5	- 393,5
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mole <sup>-1</sup> )	41,6	43,6	197,6	213,6
$C_p$ (J.K <sup>-1</sup> .mole <sup>-1</sup> )	32	62	28,5	35,5

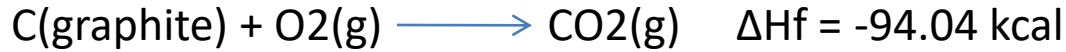
Sachant que pour le Zn, la température de fusion  $T_f \approx 700^\circ\text{K}$ , que la chaleur latente de fusion est  $L_f = 6,90 \text{ kJ.mole}^{-1}$  à 700°K et que  $C_p(\text{s}) = C_p(\text{liq}) = 32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ .

- Calculer les variations de l'enthalpie  $\Delta H_r^\circ$  et de l'entropie  $\Delta S_r^\circ$  relatives à cette réaction à 300°K sous pression atmosphérique, déduire la valeur de  $\Delta G_r^\circ$  à 300°K que peut-on conclure?.
- Chercher l'expression de  $\Delta H_r^\circ$  en fonction de la température  $\Delta H_r^\circ(T_i)$  pour toute température  $T_i$  inférieure à la température de fusion  $T_f$  du Zn.
- Sachant que  $\Delta S_r^\circ(T_i)$  est indépendante de la température, déduire l'expression de la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_r^\circ(T_i)$  pour toute température  $T_i < T_f$
- Montrer que pour toute température  $T_i$  inférieure à  $T_f$  du Zn (700°K) la réaction étudiée est impossible thermodynamiquement.
- Pour toute température  $T_s$  supérieure à la température de fusion  $T_f$  du Zn, rechercher l'expression de  $\Delta H_r^\circ(T_s)$  en fonction de la température ( $T_f$  du ZnO(s) est très élevée)
- Retrouver l'expression de  $\Delta G_r^\circ(T_s)$  pour température  $T_s$  supérieure à la température de fusion  $T_f$  du Zn ( $T_f$  du ZnO(s) est très élevée), sachant que  $\Delta S_r^\circ(T_s)$  est indépendante de la température, est égale + 37 J.K<sup>-1</sup>.mole<sup>-1</sup>.
- Chercher la température à partir de laquelle cette réaction devient thermodynamiquement possible.
- Déduire le domaine de température nécessaire pour l'obtention du Zn métallique par réduction de son oxyde ZnO et indiquer sous quel état physique est obtenu le métal Zn.

### Exercice d'application:

L'enthalpie molaire de la réaction de combustion du méthane à 25°C et sous une atmosphère est : -212,8 Kcal :  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes:



- Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux
- Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à température de 1273 °K( H<sub>2</sub>O et sous forme de gaz), en utilisant la méthode du cycle

Données:

$$C_p(\text{CH}_4 \text{ g}) = 13.2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2, \text{ g}) = 7.6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ l}) = 18 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{eau}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

# Références:

- 1- Introduction à la thermodynamique chimique, S.GROMB et J.JOUSSOT-DUBIEN
- 2- Chimie TOUT-EN-UN • PSI-PSI, Cours et exercices corrigés: Bruno Fosset Jean-Bernard Baudin Frédéric Lahitète Valéry Prévost. DUNOD
- 3- Thermodynamique chimique exercices et problèmes corrigés, HACHETTE.
- Françoise BRENON-AUDAT, Claude MESNIL, André DURUPHTY