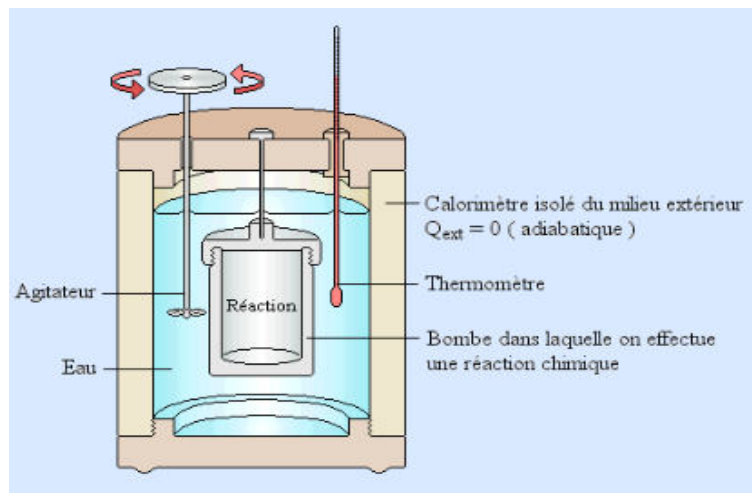


Cours de Thermochimie



Année universitaire : 2020-2021

Sommaire

I-Introduction	4
a-Système:.....	4
b- Etat et variables d'état d'un système.....	4
c- Equation d'état	5
d-Transformation	5
E- La réaction chimique:	5
II-L'énergie d'un système	6
III-Energies échangées dans une réaction chimique.....	6
IV- Chaleur et température	6
a-Chaleur sensible :	7
b-Chaleur latente :	7
c- Expression du travail:.....	8
V- PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	8
1-Introduction	8
2-Enoncé du premier principe	8
VI-Fonctions d'état et quantité de chaleur à V et P constants.....	9
VI.1-Fonction enthalpie H.....	9
VI.2-Quantité de chaleur à pression et à volume constants Q_p et Q_v	10
a-Echauffement ou refroidissement sans changement d'état physique	10
b-Changement d'état	10
c- Application aux transformations de matière : chaleur de réaction	10
Chap 2: Application du premier principe à la réaction chimique.....	11
I-La réaction chimique	11
II-Chaleur de réaction.....	12
1-Enthalpie de réaction:.....	12
2- Chaleur de réaction à P ou V constants.....	13
III-Exemples de calcul des enthalpies standard:	13
1) Enthalpie standard de formation:	13
a. Choix du corps pur simple Exemple :.....	13
b. Exemples d'équations bilans et d'enthalpies de formation :.....	14
2)Enthalpie standard de réaction(loi de HESS).....	14
3) Enthalpie standard d'ionisation:	14
4) Enthalpie standard d'attachement(A_e):	14

5) Energie de liaison:	14
7) Energie réticulaire : composés ioniques.....	14
Chapitre 3: Deuxième principe et entropie.....	15
I. L'entropie.....	15
1. Définition.....	15
2. Cas d'un système monophasé formé d'un corps pur.....	15
II. Enoncé du deuxième principe :.....	15
III- Entropie absolue :.....	16
III-1-Variation de l'entropie avec la température	16
III-2-Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase.....	16
IV- Détermination de l'entropie molaire standard d'un corps à une température T	17
V- Entropie de réaction chimique.....	17
V-1-Calcul de l'entropie standard d'une réaction	17
V-2-Conditions de température pour qu'une réaction soit spontanée	17
V-2-Entropie standard de formation $\Delta S_f^\circ T$	17
V-3-Phase et ordre.....	17
V.4 Réaction chimique et entropie	18
Chapitre 3 : Enthalpie libre, évolution et équilibre.....	18
I. Introduction.....	18
1. Définition.....	18
2. Influence de la température	19
3. L'enthalpie libre standard:	19
II- L'enthalpie libre molaire - Equilibre	19
II-1-Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression:.....	19
II-2- Equilibre chimique:.....	20
a- Loi d'action de masse.....	20
II-3- Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard	21
III. Déplacement de l'équilibre :	22
III-1-Principe de Le Chatelier	22
III-2-Variation de K_p avec T : Influence de la Température - Loi de Vant'Hoff	22
III-3-Variation de K_p avec P : Influence de la Pression - Loi de Vant'Hoff	23

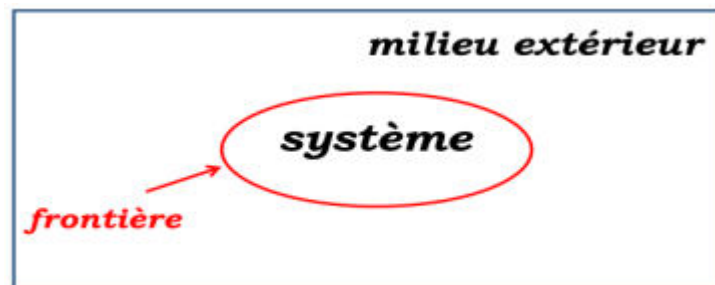
I- Introduction

Historique :

Objet de la thermodynamique chimique : La thermodynamique est l'étude des phénomènes qui se produisent à l'intérieur d'un système et qui sont accompagnés d'échanges d'énergie ou de matière entre le système et le milieu extérieur. La thermodynamique chimique est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques. Elle s'occupe de l'étude des échanges énergétiques ou de matière accompagnant les transformations qui ont lieu au cours des réactions chimiques.

Quelques notions thermodynamiques

a- 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.



Il existe plusieurs types de systèmes:

- 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.

Convention de signe: (concept de poche)

Une quantité d'énergie reçue par le système, est comptée positivement : Energie >0

Une quantité d'énergie fournie par le système, est comptée négativement : Energie <0



b- Etat et variables d'état d'un système

L'état d'un système est défini à l'aide d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées variables thermodynamiques ou variables d'état ou grandeurs d'état.

-Variables extensives $\rightarrow V, n, m, \dots$ proportionnelles à la quantité de matière, ils sont additives.

-Variables intensives \rightarrow T, P, indépendantes de la quantité de matière.

Un système est dans un état d'équilibre lorsque toutes les grandeurs d'état qui le définissent sont les mêmes en tout point du système et restent constantes au cours du temps.

c- 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 : $PV = nRT$

R : Cste des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$

P : Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa) : $P=1.01310^5 \text{ pa}$ à 0°c

V : Volume du système en m^3

T : Température du système en Kelvin (K)

n : nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

d- Transformation

Une transformation thermodynamique est le passage d'un état d'équilibre à un autre par changement d'un ou plusieurs paramètres d'état.

Au cours d'une transformation, la variation d'une grandeur d'état, entre l'état initial et l'état final, est indépendante du chemin suivi.

On distingue deux types de transformations :

- Transformation réversible: c'est une transformation infiniment lente et permet de revenir de l'état final à l'état initial.
- Transformation irréversible: c'est une transformation rapide sans retour à l'état initial (réaction chimique spontanée)

Une transformation, réversible ou irréversible, peut être:

- ✓ Isotherme: effectuée à température constante.
- ✓ Isobare: effectuée à pression constante.
- ✓ Isochore: effectuée à volume constant.
- ✓ Adiabatique: effectuée sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.
- ✓ Cyclique: ramène le système à son état initial.
- ✓ Infinitésimale: Transformation dont les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches.

E- La réaction chimique:

- Equation-bilan

Notation générale : $\sum v_i A_i$ (réactifs) \rightarrow $\sum v_k A_k$ (produits)

Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres v_i et v_k sont les coefficients stœchiométriques .

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients stœchiométriques v ,on dit que la réaction est dans les proportions.

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu: solide (s), liquide (l), gaz(g), solution aqueuse (aq).

exemple: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

II- L'énergie d'un système

L'énergie mesure l'aptitude d'un système à fournir un effort. Du point de vue thermodynamique, l'énergie est une mesure de la capacité d'un système à modifier son état en entraînant un mouvement, une chaleur ou un rayonnement électromagnétique.

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

$$E_T = E_p + E_c + U$$

E_p : énergie potentielle, énergie que possède un système dans un champs de force.

E_c : énergie cinétique, énergie associée au mouvement du système.

$E_p + E_c$: Energie mécanique du système.

U : énergie interne du système, terme qui tient compte des agitations des molécules et des énergies de cohésion entre-elles...

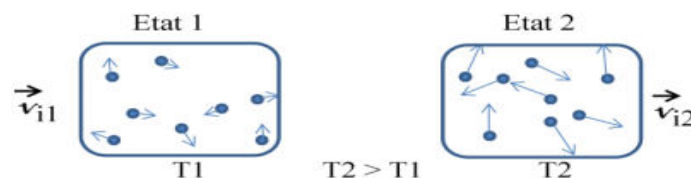
III- Energies échangées dans une réaction chimique

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

IV- Chaleur et température

-La température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules qui constituent le système.(on peut la mesurer par un thermomètre)



-Chaleur(pas d'appareil de mesure)

La chaleur est une grandeur qui traduit un transfert d'agitation thermique. La chaleur ne mesure pas une propriété d'un corps, mais une quantité d'énergie échangée entre ce corps et

son environnement. Lorsqu'on fournit de la chaleur à un corps, on augmente l'énergie cinétique de ses atomes ou molécules.

a- Chaleur sensible :

l'apport de chaleur au système entraîne une augmentation de sa température. L'élévation de température ΔT est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue (dans le cas où il n'a pas de changement d'état physique).

On peut donc écrire: pour une transformation élémentaire δQ que ça soit un refroidissement ou un réchauffement: $\delta Q = mcdT$, alors

$$Q = m.c_{\text{mass}} \cdot \Delta T \text{ ou } Q = n. c_{\text{mol}} \cdot \Delta T$$

Où "c" est la capacité calorifique molaire ou chaleur spécifique qui mesure la capacité (aptitude) d'un corps à stocker de la chaleur.

"c" peut dépendre de la température. $Q = n \cdot \int c_{\text{mol}} \cdot dT$.

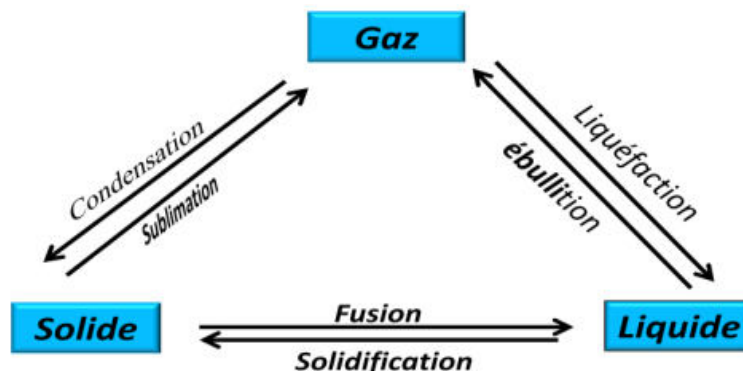
La capacité calorifique molaire d'une substance est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une mole de cette substance de 1 degré ($\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La capacité calorifique massique (ou capacité spécifique massique) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme de substance de 1 degré ($\text{J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

b- Chaleur latente :

La quantité de chaleur Q reçue par un système peut entraîner un changement d'état physique, ce phénomène s'effectue sans variation de température. (Chaleur latente veut dire chaleur cachée ou dissimulée car son transfert se fait sans variation de la température).

$\delta Q = nL$, ou L:chaleur latente de changement d'etat(J/mol) et n : nombre de moles



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.

$W < 0, Q < 0$

Signe de Q:

$Q < 0$: la réaction est dite exothermique (exp: NaOH dans l'eau)

$Q > 0$: la réaction est endothermique (exp: KNO₃ dans l'eau)

lorsque $Q = 0$, pas d'échange avec l'extérieur, la réaction est athermique (exp: équilibre d'estérification).

Suivant les variables d'études choisies, on obtient trois expressions équivalentes pour δQ :

$$\delta Q = C_v dT + P dV = C_p dT + V dP = \mu dP + \lambda dV$$

Relation de Mayer ; $C_p - C_v = R$, cas des gaz parfaits

c- Expression du travail:

Pour une petite transformation, $\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$ en Joule

δW est appelé travail élémentaire, P est en Pa et dV en m³

Il n'y a échange de travail entre le système et le milieu extérieur que si le volume du système varie : Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz ; il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

si une transformation se fait à pression constante (transformation isobare) : $W = -P(V_f - V_i)$

pour une transformation quelconque: $W = - \int P dV$

les réactions chimiques se produisent généralement à la pression atmosphérique :

$$P_{\text{atm}} = 101300 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$$

V- PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1- Introduction

On peut constater que:

- Une quantité de chaleur peut être à l'origine d'une production de travail: détente d'un gaz sous l'action d'un apport de chaleur,
- Un travail peut engendrer de la chaleur : échauffement d'un liquide par agitation, Travail W et quantité de chaleur Q sont, donc, deux formes d'énergie équivalentes : c'est le principe d'équivalence.

2- Enoncé du premier principe: Il existe plusieurs façons d'énoncer le premier principe:

Postulat 1: Dans le cas d'un système isolé, l'énergie ne peut être détruite ou créée; elle ne peut que se transformer. (l'énergie de l'univers est constante): $\Delta E_t = 0$.

Postulat 2: L'énergie totale d'un système quelconque et de son environnement reste constante au cours de toute transformation. $\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E_{\text{syst}} + \Delta E_{\text{ext}} = 0$

d'où $\Delta E_{\text{syst}} = -\Delta E_{\text{ext}}$ Au cours d'une transformation, la variation d'énergie totale d'un système fermé est égale à la somme des quantités de chaleurs et des travaux échangés.

d'où $\Delta E_{\text{syst}} = W + Q$.

En thermodynamique chimique, on étudie généralement des systèmes macroscopiquement immobiles ($E_c=0$) et sans variation de position ($E_p=0$) dans le champ de force,

d'où: $\Delta E_{\text{syst}} = \Delta U \rightarrow \Delta U = W + Q$ (**premier principe**)

l'énergie interne est une fonction d'état: sa variation sur une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état à un autre.

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

VI- Fonctions d'état et quantité de chaleur à V et P constants

VI.1- Fonction enthalpie H.

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

à V constant : $dU = \delta Q_v$ et $\Delta U = Q_v$

à P constant : $d(PV) = PdV$ donc $\delta Q_p = d(PV) + dU$ Ou $\delta Q_p = d(U + PV) = dH$

Donc $\Delta H = Q_p$ On définit alors une fonction d'état appelée fonction enthalpie H telle que:

$$H = U + PV$$

D'une manière générale, pour une transformation finie on a: $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$,

Dans le cas où un ou plusieurs constituants du système sont à l'état gazeux, (supposés parfaits)

On écrit: $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$, n_g : nombre de moles de gaz.

(On ne tient pas compte des solides ou des liquides car la variation de leurs volumes est négligeables devant celle du volume des gaz).

si U joue un rôle particulier dans les transformations isochores, H en joue un dans les transformations isobares très utile en chimie.

Exemple : réaction de combustion du monoxyde de carbone: ($\Delta H = -565.68 \text{ KJ/mol}$, à 298 K°)



$$\Delta U = -565.68 \cdot 10^3 - (-1/2) \cdot 8.314 \cdot 298 = -563.48 \text{ KJ/mol}$$

l'écart entre les chaleurs de réactions à pression constante et à volume constant est relativement faible.

VI.2- Quantité de chaleur à pression et à volume constants Q_p et Q_v

a- Chauffage ou refroidissement sans changement d'état physique

On distinguera deux cas selon que la transformation se fait :

- à volume constant = transformation ISOCHORE, $\Delta U = Q_V = n \int_{c_v} .dT$
- à pression constante = transformation ISOBARE, $\Delta H = Q_P = n \int_{c_p} .dT$

c_p et c_v sont respectivement les capacités calorifiques molaires à pression et à volume constante.

la capacité calorifique d'un gaz est une grandeur d'état extensive.

b- Changement d'état

- Chaleur latente:

Chaleur latente de changement d'état d'un corps pur est la quantité de chaleur nécessaire pour réaliser le changement d'état d'une mole de ce corps.

Exemple : Fusion $H_2O(s) \rightleftharpoons H_2O(l)$: ΔH_{fus} ($kJ \cdot mol^{-1}$)

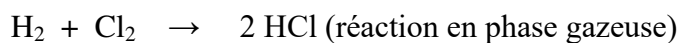
Pour réaliser la fusion d'une quantité de matière donnée n , il faut: $Q_p = n \Delta H_{fus}$

le changement d'état implique que $Q \neq 0$ (à T constante et P constante); elle est nul seulement dans le cas ou on n'a pas changement d'état ($Q = c_v \Delta T$)

c- Application aux transformations de matière : chaleur de réaction

- Lorsqu'un système évolue à volume constant, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne $W = 0$, $\Delta U = Q_v$, appelée chaleur de réaction à volume constant.

Exemples : $Fe + S \rightarrow FeS$ (réaction en phase condensée)



- Lorsqu'un système évolue à pression constante, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie. $\Delta H = Q_p$, appelée chaleur de réaction à pression constante.

Exemples: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (combustion dans l'air)

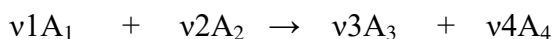


Chap 2: Application du premier principe à la réaction chimique

I- La réaction chimique

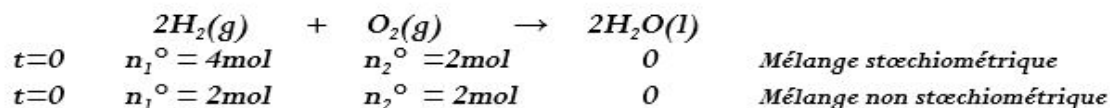
Une réaction chimique est un réarrangement d'atomes pour former de nouvelles molécules différentes de celles de départ.

1-Equation bilan :

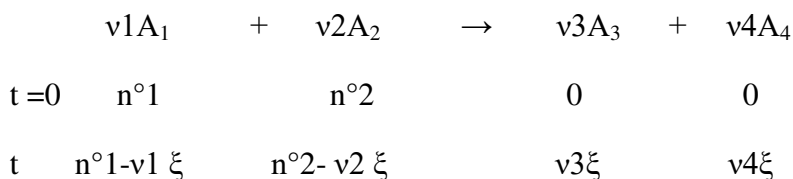


Le mélange initial est stœchiométrique si:

$$\frac{\text{nombre de moles de } A_1}{\text{nombre de moles de } A_2} = \frac{v_{A_1}}{v_{A_2}}$$



2-Avancement d'une réaction ξ :



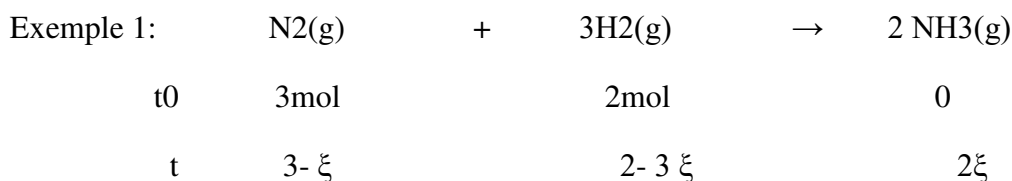
L'avancement de la réaction est désigné par ξ (ksi) et est défini par:

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

n_i^0 : nombre de moles initiales de A_i

n_i : nombre de moles de A_i à un état d'avancement considéré.

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



En supposant la réaction totale : Calculer l'avancement maximal Quel est le réactif limitant?
Quel est le réactif en excès?

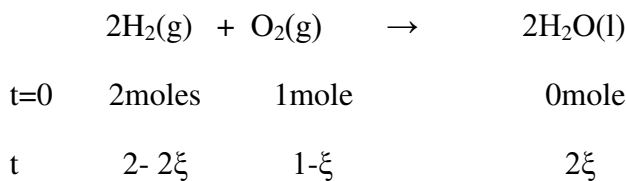
$$3 - \xi_1 = 0 \rightarrow \xi_1 = 3 \text{ mol}$$

$$2 - 3\xi_2 = 0 \rightarrow \xi_2 = 2/3 \text{ mol}$$

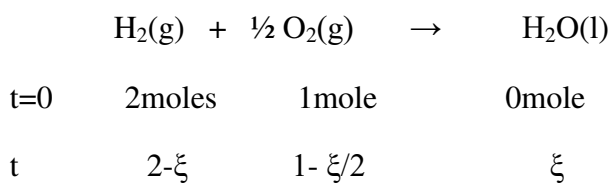
$$\xi_2 < \xi_1 \rightarrow \xi_{\text{max}} = \xi_2 = 2/3 \text{ mol}$$

N_2 :réactif en excès , H_2 :réactif limitant

Exemple 2 : On se propose de calculer l'avancement lorsque 1mole de H_2 a réagi, à partir d'une réaction écrite de deux manières différentes:



Si 1mole de H_2 a réagi: $2\xi = 1 \rightarrow \xi = 1/2 \text{ mol}$ Considérons la réaction d'équation bilan:

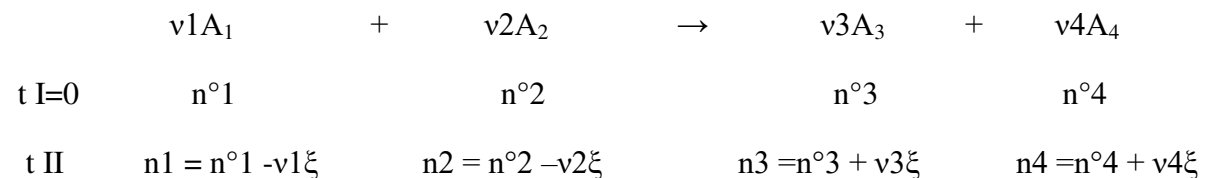


Si 1mole de H_2 a réagi: $\xi = 1 \text{ mol}$

On conclue que la valeur de l'avancement de la réaction dépend de la manière d'écrire l'équation bilan.

II-Chaleur de réaction

1-Enthalpie de réaction:



La variation de l'enthalpie entre les deux états I et II: $\Delta H_{\text{I} \rightarrow \text{II}} = H_{\text{II}} - H_{\text{I}}$

Si $H_m(A_i)$ est l'enthalpie molaire des constituants: réactif ou produit A_i , on aura :

$$H_{\text{II}} - H_{\text{I}} = [n_1 \cdot H_m(A_1) + n_2 \cdot H_m(A_2) + n_3 \cdot H_m(A_3) + n_4 \cdot H_m(A_4)] - [n^{\circ 1} \cdot H_m(A_1) + n^{\circ 2} \cdot H_m(A_2) + n^{\circ 3} \cdot H_m(A_3) + n^{\circ 4} \cdot H_m(A_4)]$$

$$\Delta H_T = H_{II} - H_I = \xi [v_3 H_m(A_3) + v_4 H_m(A_4) - v_1 H_m(A_1) - v_2 H_m(A_2)]$$

La grandeur $\Delta H_r T = v_3 H_m(A_3) + v_4 H_m(A_4) - v_1 H_m(A_1) - v_2 H_m(A_2)$ est l'enthalpie de réaction à T et P constantes.

La chaleur échangée par un système réactionnel pour un état d'avancement donné est : $\Delta H_T = Q_p = \xi \cdot \Delta H_r T$; $\Delta H_r T$ est l'enthalpie de réaction à la température T par unité d'avancement (pour $\xi = 1 \text{ mol}$).

2- Chaleur de réaction à P ou V constants

Chaleur de réaction à P constante: $Q_p = \xi \cdot \Delta H_r T$

Chaleur de réaction à V constant: $Q_v = \xi \cdot \Delta U_r T$

Une réaction est exothermique si elle fournit de la chaleur au milieu extérieur : $Q < 0$

Une réaction est endothermique si elle reçoit de la chaleur du milieu extérieur : $Q > 0$

L'expression $Q_p = Q_v + \Delta (ngRT)$ s'écrit dans le cas d'une réaction faisant intervenir des gaz:

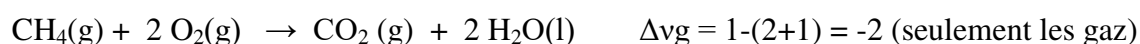
$$\Delta H_r T = \Delta U_r T + (\Delta ng)RT = \Delta U_r T + \xi (\Delta v_g)RT$$

Car $\Delta ng = \xi \Delta v_g$ avec : $\Delta v_g = [\sum v_j (\text{produit}(g)) - \sum v_i (\text{réactif}(g))]$

Dans le cas d'un système hétérogène, la variation du volume des phases condensées (solide ou liquide) est très faible devant celui des gaz. Seuls les constituants gazeux interviennent, donc, dans le calcul de Δv_g .

Réactions en phases condensées : Dans le cas où tous les constituants du système sont à l'état solide ou liquide on a : $Q_p = Q_v$

Exemples :



$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T - 2RT$$

III-Exemples de calcul des enthalpies standard:

1) Enthalpie standard de formation:

Notée ΔH_f° ; elle correspond à l'enthalpie standard de formation d'un corps composé par la réaction de formation de ce corps à partir des éléments pris dans leur état standard. Par convention, ΔH_f° corps pur simple dans l'état standard = $0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ quelque soit T.

a. Choix du corps pur simple Exemple :

pour l'élément oxygène, on prend O_2 .

Pour le fer, il existe deux variétés cristallines. A l'état standard, l'élément fer est constitué par le fer α .

Elément	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Corps pur simple	Br ₂	I ₂	H ₂	S ₈	P ₄	C _{graphite}	Na	N ₂	O ₂
Etat physique sous p ⁰	(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)

b. Exemples d'équations bilans et d'enthalpies de formation :

- Formation de l'éthanol : $2C_{\text{graphite}}(s) + 3H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CH_3CH_2OH(l)$

$$\Delta H_f^\circ = - 277 \text{ kJ/mol}$$

- Formation de l'oxyde de fer III : $2 FeS(s) + 3/2 O_2 \rightarrow Fe_2O$, $\Delta H_f^\circ = - 823.5 \text{ kJ/mol}$

2) Enthalpie standard de réaction (loi de HESS)

dans une réaction chimique: Réactifs \rightarrow Produits

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

3) Enthalpie standard d'ionisation:

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux en ion positif (gazeux) : $X(g) \rightarrow X^+ + e^-$, $\Delta H_{\text{ion}} > 0$ (il faut fournir de l'énergie pour arracher un électron).

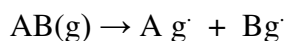
Il s'agit en toute rigueur de l'énergie interne à 0K de cette réaction.

4) Enthalpie standard d'attachement(Ae):

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'addition d'un électron à l'atome gazeux pour former un ion négatif gazeux : $X(g) + e \rightarrow X^-(g)$

5) Energie de liaison:

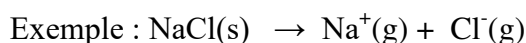
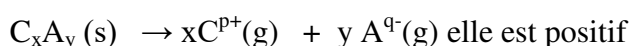
L'énergie de liaison de la liaison A-B est l'énergie interne à 0K de la réaction :



On l'assimile à l'enthalpie de réaction. Elle est caractéristique d'une liaison chimique . Elle est positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison. On la note E_i . En pratique, il n'est pas possible d'isoler les atomes et une telle réaction est purement hypothétique. La réaction inverse est la réaction de dissociation.

7) Energie réticulaire : composés ioniques

L'énergie réticulaire est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.



Chapitre 3: Deuxième principe et entropie

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie dans un système, mais ne permet pas de prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système.

Exemple : l'énergie thermique n'est pas transférée d'un corps froid à un corps chaud ; le transfert se fait toujours spontanément du chaud vers le froid. Le premier principe est donc insuffisant pour rendre compte de tous les phénomènes thermodynamiques.

I. L'entropie

1. Définition: Il existe une grandeur d'état extensive appelée entropie notée S qui caractérise l'état de désordre du système.

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

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

2. Cas d'un système monophasé formé d'un corps pur.

L'entropie est proportionnelle à la quantité de matière, entropie molaire $S = nS_i$

L'entropie molaire est une caractéristique d'un corps pur dans des conditions données.

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

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

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

II. Enoncé du deuxième principe :

Au cours d'une transformation spontanée, L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution. L'Univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

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

- Les transformations naturelles (spontanées), ne se font jamais dans des conditions réversibles, l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter.

- Contrairement à l'énergie, l'entropie ne se conserve pas, elle se crée si la transformation est irréversible: $\Delta S_{univ} = \Delta S_i \geq 0$

III- Entropie absolue :

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

- L'état cristallisé constitue l'état le plus ordonné d'un système. L'agitation de la matière diminue lorsque la température diminue.

III-1-Variation de l'entropie avec la température

- Cas d'échauffement sans changement d'état : L'élévation de la température provoque l'augmentation de l'agitation thermique des molécules, et donc, l'augmentation du désordre. Par conséquent, l'entropie augmente.

$$dS = nC_p \cdot dT / T \text{ soit Par intégration : } S(T) = S(298^\circ\text{K}) + nC_p \cdot \ln(T/298)$$

Si l'augmentation de la température se fait à pression constante, la chaleur échangée sera:

$$Q = n C_p \Delta T$$

(dans le cas de $V = \text{Cte}$, on remplace C_p par C_v)

- Cas de changement d'état (à la température du changement d'état)

Le changement d'état est accompagné d'une variation de l'entropie, puisque le désordre augmente dans le sens: Solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz.

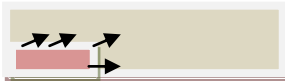
$$\text{Fusion: } S \rightarrow L \quad \Delta S = \Delta H_f / T_f$$

$$\text{Ébullition: } L \rightarrow G \quad \Delta S = \Delta H_{éb} / T_{éb}$$

$$\text{Sublimation : } S \rightarrow G \quad \Delta S = \Delta H_{sub} / T_{sub}$$

ΔH_f , $\Delta H_{éb}$ et ΔH_s sont les chaleurs latentes de changement d'état. T_f , $T_{éb}$ et T_s sont les températures de fusion, d'ébullition ou de sublimation.

Le désordre est une énergie distribuée équitablement et non pas rangée dans une petite zone:



III-2-Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase

L'entropie d'un système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

Conséquence : difficulté pour calculer la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique.

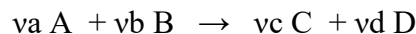
IV- Détermination de l'entropie molaire standard d'un corps à une température T

exemple: $\text{H}_2\text{O}(l) (298^\circ) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l) (373^\circ) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) (373^\circ) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) (473^\circ)$

$$S_{473, \text{H}_2\text{O}(g)}^0 = S_{298, \text{H}_2\text{O}(l)}^0 + \int_{298}^{373} \frac{C_{p, \text{H}_2\text{O}(l)}^0}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{eb}} H^0}{373} + \int_{373}^{473} \frac{C_{p, \text{H}_2\text{O}(g)}^0}{T} dT$$

V- Entropie de réaction chimique

V-1-Calcul de l'entropie standard d'une réaction



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

Attention: Même les corps simples ont une entropie S° non nulle (à $T > 0 \text{ K}$).

$$S^\circ_{298, \text{Al}(s)} = 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; S^\circ_{298, \text{O}_2(g)} = 205,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exemples : 1) $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g) : \Delta_r S^\circ_{298} = -198,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans cette réaction, 4 moles de gaz (réactifs) \rightarrow 2 moles de gaz (produits),

Le désordre diminue car le nombre de moles de gaz diminue, et donc $\Delta_r S < 0$

2) $\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) : \Delta_r S^\circ_{298} = 2,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

La variation du nombre de moles de gaz est nulle, ce qui correspond à une variation très faible d'entropie.

V-2-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)

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

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

La variation de l'entropie de l'extérieur $\Delta S^\circ_{\text{ext}}$ est liée au transfert de chaleur entre le système et l'extérieur :

D'après (1), on a : $(\Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ / T) > 0$

Donc : $\Delta_r S^\circ > \Delta_r H^\circ / T$

V-2-Entropie standard de formation $\Delta S_f^\circ T$

C'est la variation d'entropie standard qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

V-3-Phase et ordre

À l'état solide, De nombreuses espèces chimiques peuvent exister à l'état solide sous plusieurs arrangements cristallographiques, appelées variétés allotropiques. Ces différentes structures seront stables dans différents domaines de température et de pression. Citons, par

exemple, le fer qui existe sous pression usuelle et selon la température sous deux arrangements cristallins différents(fer α et fer γ), aussi on trouve le carbone qui existe sous forme diamant ou graphite.

Le passage d'une variété allotropique à l'autre se traduit par une variation de l'entropie molaire car l'ordre n'est pas identique dans tous les arrangements cristallins.

V.4 Réaction chimique et entropie

une réaction chimique se marque par une augmentation du désordre (S) quand les produits contiennent plus de molécules de gaz que les réactifs.

une réaction qui provoque la formation de gaz à partir de substances solides ou liquides est spontanée(favorisée)

exemple: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_3_{(g)} + \text{HCl}_{(g)}$ $\Delta n = 2$, cette réaction mène à plus de désordre et par conséquent elle est favorisée selon le critère entropique.

Chapitre 3 : Enthalpie libre, évolution et équilibre

I. Introduction

1. Définition

Au cours d'une transformation spontanée, qui a lieu à pression constante, on a

$$\Delta H_{\text{sys}} = -\Delta H_{\text{ext}} .$$

Et si la température est constante, $\Delta S_{\text{ext}} = \Delta H_{\text{ext}} / T = -\Delta H_{\text{sys}} / T$

La condition de spontanéité : $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$, peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} / T > 0,$$

Ou sous la forme: $T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} > 0$ ou $\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} < 0$

On pose $\Delta G = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$ On définit alors une fonction d'état appelée enthalpie libre ou fonction de Gibbs:

$$G = H - TS$$

G fonction d'état extensive s'exprime en joule.

Rq : elle se calcule à l'aide des potentiels chimiques, Unité de G : $\text{J} (\text{mol}^{-1})$

Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme étant l'enthalpie libre molaire

partielle de i, soit :

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

Il s'agit donc d'une grandeur molaire partielle liée à l'enthalpie libre G.

Nous pouvons également exprimer la relation entre le potentiel chimique et l'enthalpie libre sous la forme : $G = \sum n_i \mu_i$, Relation connue sous le nom d'identité d'Euler.

2. Influence de la température : Toutes autres variables étant maintenues constantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad \text{relation de Gibbs-Helmholtz}$$

Enthalpie libre de réaction chimique: $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_P$$

3. L'enthalpie libre standard:

ΔG est calculée :

- Soit à partir des enthalpie libre de formation ΔG°_f données dans les tables thermodynamiques (remarque : même convention que pour ΔH°_f c'est-à-dire $\Delta G^\circ_f = 0$ pour les corps purs simples)

- Soit à partir de la relation :

$$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ(298) - T \cdot \Delta_r S^\circ(298)$$

Pour une température différente de 298K : on peut déduire $\Delta G^\circ_f(T)$ à partir des deux relations:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ \cdot dT \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ / T \cdot dT$$

II- L'enthalpie libre molaire - Equilibre

II-1-Variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression:

Au cours d'une transformation, la pression du système peut subir des variations. Ces variations n'ont pas d'influence sur l'état des phases condensées. Par contre, dans le cas de gaz, l'effet de la pression est très important. L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S$$

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

or $dW = -P.dV$ et $dQ = T.dS$ pour un processus réversible

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

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

Pour une variation finie de la pression de P_1 à P_2 :

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

Pour n moles de gaz parfait:

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: $G_T^P = G_T^o + RT \ln P$

cette relation applicable dans le cas des gaz parfaits, peut être généralisée aux systèmes à constituants quelconques sous la forme: $G_T^P(i) = G_T^o(i) + RT \ln(a_i)$

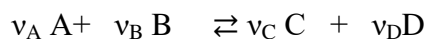
avec a_i : l'activité du constituant i.

II-2- Equilibre chimique:

L'établissement de l'équilibre d'un système chimique nécessite la coexistence de tous les constituants, produits et réactifs à une température, une pression et avec des compositions uniformes et constantes dans le temps.

a- Loi d'action de masse

Considérons une réaction chimique en solution,



A l'équilibre, les concentrations des constituants vérifient la relation:

K_C est la constant d'équilibre relative aux concentrations.

$$K_C = \frac{[C]^{\nu_C} \cdot [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B}}$$

[A] est la concentration molaire du constituant A.

Dans le cas où les constituants sont à l'état gazeux, on utilise la constante d'équilibre relative aux pressions partielles:

$$K_P = \frac{P_C^{\nu_C} \cdot P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} \cdot P_B^{\nu_B}}$$

L'équation qui traduit la loi d'action de masse peut être généralisée aux systèmes hétérogènes en utilisant les activités :

$$K = \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}}$$

Activité :

- a(gaz A) = P_A : pression partielle de A. $P_A = x_A \cdot P_T$

- a(solide) = 1

- a(liquide pur) = 1

- a(soluté A en solution diluée) = concentration molaire [A]

- a(solvant) = 1 (Il est majoritaire, donc pratiquement pur)

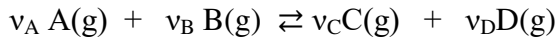
Relation entre K_P et K_C :

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

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

II-3- Relation entre la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie libre standard

Considérons une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits :



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

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

la relation: $G_T^P = G_T^o + RT \ln P$

On obtient:

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

avec: $\Delta_r G_T^o = v_C G_T^o(C) + v_D G_T^o(D) - v_A G_T^o(A) - v_B G_T^o(B)$

Le terme Q_R est le quotient réactionnel, exprimé en fonction des pressions partielles des

constituants.
$$Q_R = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}$$

Le critère d'évolution spontanée de la réaction est : $\Delta_r G_T < 0$ pour la réaction se produisant de la gauche vers la droite.

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^o + RT \ln Q_R < 0 \quad \text{soit} \quad \ln Q_R < -\Delta_r G_T^o / RT$$

Quand $\ln Q_R > -\Delta_r G_T^o / RT$, la réaction évolue spontanément vers la gauche.

si $\Delta_r G_T = 0$, la réaction est à l'équilibre et dans ces conditions : $Q_R = K_P$

avec
$$\Delta_r G_T^o = -RT \ln K_P$$

$$K_P = (P'_C)^{v_C} \cdot (P'_D)^{v_D} / (P'_A)^{v_A} \cdot (P'_B)^{v_B}$$

P'_i : sont les pressions partielles à l'équilibre .

La constante d'équilibre ne dépend que de la température et elle n'a pas de dimension, les pressions partielles étant toujours exprimées en bar.

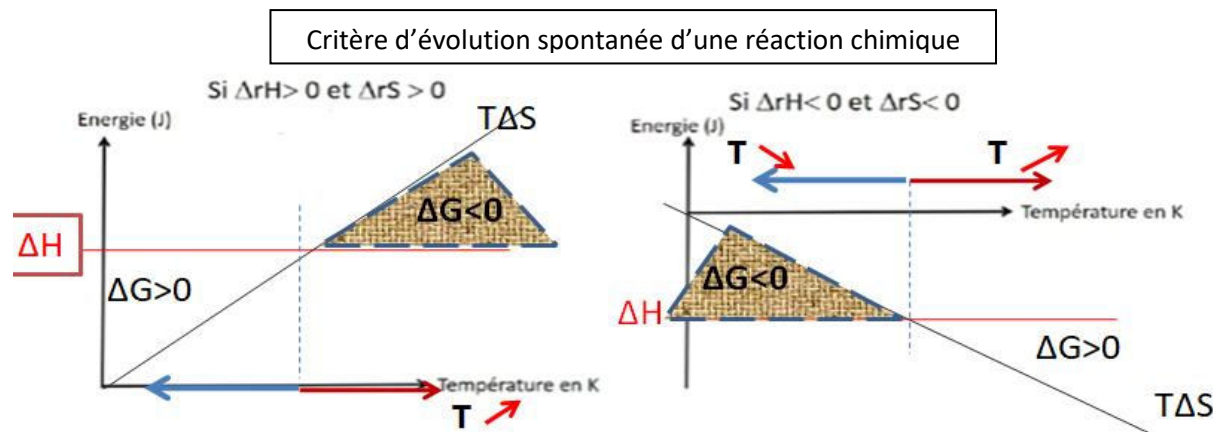
L'expression de Q_R est identique à celle de K_P , les pressions partielles utilisées sont les pressions initiales ou à un instant avant l'établissement de l'équilibre. Pour K_P les pressions sont les pressions à l'équilibre.

En résumé :

$Q_R < K_P$, la réaction a lieu spontanément vers la droite (sens direct : réactifs \rightarrow produits)

$Q_R > K_P$, la réaction a lieu spontanément vers la gauche (sens inverse : produits \rightarrow réactifs)

$Q_R = K_P$, la réaction se fait dans les deux sens à la même vitesse, l'équilibre est atteint.



III. Déplacement de l'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.

(Facteurs d'équilibre : variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre.) On étudiera l'effet d'une perturbation du système en équilibre par modification d'un facteur d'équilibre et prévision de son évolution.

III-2-Variation de K_p avec T : Influence de la Température - Loi de Vant'Hoff

$$\Delta G_r^\circ T = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -R T \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\Delta H_r^\circ / R T + \Delta S_r^\circ / R$$

Si l'on porte $\ln K_p$ en fonction de $1/T$ on obtient directement les valeurs de ΔH_r° et ΔS_r° .

On peut écrire cette relation sous la forme différentielle :

$$\left[\frac{d(\ln K_p)}{dT} \right] = \frac{\Delta_r H^\circ}{R T^2} ; \text{ Loi de Vant'Hoff }$$

Lorsque T augmente :

- Si $\Delta H_r^\circ < 0$, (réaction exothermique), $d(\ln K_p) < 0$, K diminue
- Si $\Delta H_r^\circ > 0$, (réaction endothermique), $d(\ln K_p) > 0$, K augmente.

une **augmentation** de température déplace l'équilibre dans le sens **endothermique**.

Réciproquement une **diminution** de température déplace l'équilibre dans le sens **exothermique**.

Connaissant la constante d'équilibre à une température T_1 , il faut connaître la variation d'enthalpie standard de réaction à une température quelconque pour déterminer la constante d'équilibre à une température T_2 .

III-3-Variation de K_p avec P : Influence de la Pression - Loi de Vant'Hoff

la loi de le Chatelier s'écrit dans ce cas:

" Lorsqu'on augmente la pression, les réactions réversibles ont tendance à évoluer dans le sens correspondant à une diminution de volume(diminution du nombre de mol de gaz), et évolue dans le sens correspondant à une augmentation de volume(du nombre de mole de gaz) lorsqu'on diminue la pression"

c'est ainsi que la réaction réversible : $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2 NH_3$ $\Delta H = -22$ Kcal

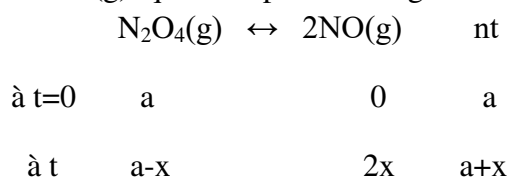
est favorisée dans le sens de synthèse de l'ammoniac(NH_3) par une augmentation de la pression totale, et dans le sens de dissociation de l'ammoniac par une diminution de la pression totale.

A noter que la pression totale est la somme des pressions partielles des gaz intervenant dans l'équilibre.

Remarque :

l'équilibre suivant : $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ est insensible à des variations de pression.

Exemple: $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO(g)$ quand la pression augmente l'équilibre se déplace dans le sens inverse sens 2.



$K_p = \frac{(P_{NO})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{[4x^2/(a^2-x^2)] \cdot Pt}{[a^2/(a^2-x^2)] \cdot Pt}$ l'avancement "x" diminue lorsque la pression totale augmente. $x^2 = K_p \cdot a^2 / (4Pt + K_p)$

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