

Université Mohammed V-Agdal
Faculté des Sciences
Département de Chimie

Filière SVT
Module n°4 (Chimie I)
Elément n°1

Chimie Générale Thermochimie & Réaction Chimique

Pr. Abdelkader EL GHAZALI
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique
e-mail: alghazali@fsr.ac.ma

Chapitre 1

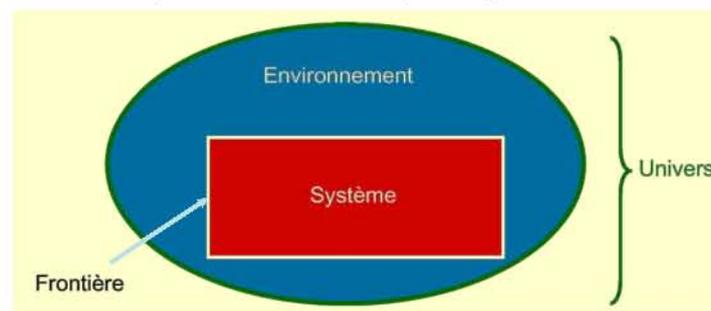
THERMOCHIMIE (Premier Principe)

1. Introduction

- La thermochimie (thermodynamique chimique) est la science qui étudie les relations entre les différentes formes d'énergies et leur conversion lors d'une réaction chimique.
- Objectif
 - Étudier les énergies mises en jeu lors d'une réaction chimique.
 - Prédire la possibilité et la spontanéité d'une réaction chimique.

2. DEFINITIONS.

2.1. Notion de système en thermodynamique.



Le **Système**, c'est l'objet de notre étude

L'**Environnement**, regroupe tout ce qui n'est pas système

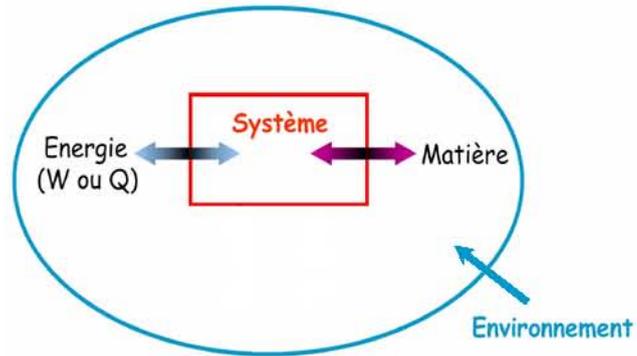
Une **frontière**, séparation entre le système de l'environnement. Elle peut être fictive ou physique

$$\text{Univers} = \text{Système} + \text{Environnement}$$

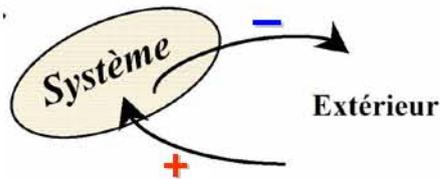
2.2 Echanges entre le système et le milieu extérieur:

En thermochimie, on considère que le système et l'environnement peuvent échanger:

- de la matière
- de l'énergie sous forme de chaleur (Q) et de travail (W)



Convention de signe:



- L'énergie reçue par le système est comptée **positivement**
- L'énergie fournie par le système est compté **négativement**

2.3. Classification des différents systèmes

Systèmes	Echange d'énergie	Echange de matière
Isolé	NON	NON
Ouvert	OUI	OUI
Fermé	OUI	NON
Adiabatique	NON	OUI

2.4. Etat d'un système.

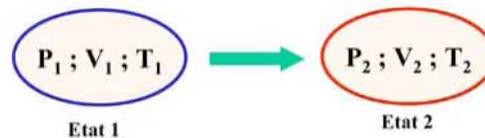
Un système est caractérisé par des **variables** d'état : P , V , T , nombre de moles n , densité d , etc...

Il existe deux type de variables:

- variables extensives \Rightarrow proportionnelles à la quantité de matière (V , m , énergie...)
- variables intensives \Rightarrow indépendantes de la quantité de matière (P , T , d)

Un système est dit en équilibre thermodynamique quand ses variables d'état sont constantes dans le temps.

2.5. Transformation d'un système.



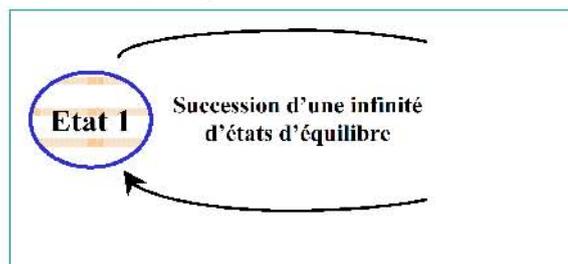
Transformation isotherme : se fait à $T = \text{cte}$
" isobare : se fait à $P = \text{cte}$
" isochore : se fait à $V = \text{cte}$

2.5.1. Transformation adiabatique :

On dit que la transformation est adiabatique quand la frontière entre le système et le milieu extérieur ne permet aucun échange de chaleur.

2.5.2. Transformation réversible

le système est à l'éq



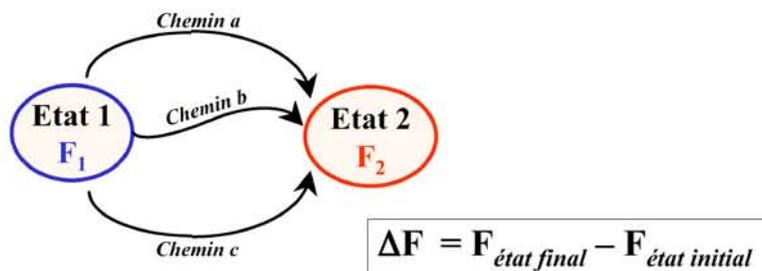
Lors d'une transformation **réversible entre un état initial et un état final, tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre**

2.5.3. Transformation irréversible \Rightarrow transformation spontanée, naturelle.
On ne peut pas l'arrêter, ni l'inverser.

Lors d'une transformation irréversible, il existe au moins un état intermédiaire qui n'est pas un état d'équilibre

2.6. Fonction d'Etat

Une fonction F est dite d'Etat si, au cours d'une transformation, sa variation ne dépend pas du chemin suivi entre deux états.



ΔF est aussi indépendante du type de transformation (réversible ou irréversible)

- si F est une fonction d'état $\Rightarrow dF$
- si F n'est pas une fonction d'état ($W; Q$) $\Rightarrow \delta F$

3. EQUATION D'ETAT DES GAZ PARFAITS.

3.1. Loi d'Avogadro.

$$V \propto \text{nombre de moles (à } P \text{ et } T \text{ constantes)}$$

3.2. Loi de Boyle.

$$PV = \text{constante, à } n \text{ et } T \text{ constants}$$

3.3. Loi de Charles.

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

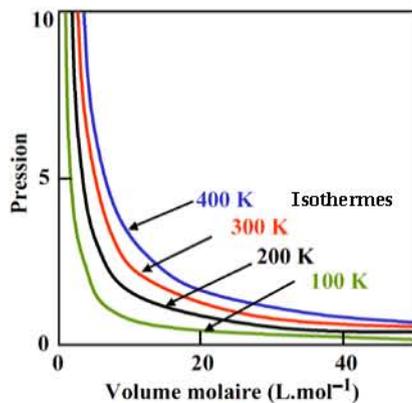
$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273$$

3.4. Equation d'état des gaz parfaits (idéaux).

Les gaz qui obéissent aux 3 lois précédentes sont dit « parfaits ».
La combinaison de ces lois donne :

$$\frac{PV}{nT} = \text{constante} = R$$

R: constante des gaz parfaits



3.5. Calcul de la valeur de R dans différents systèmes d'unités:

La valeur de R dépend des unités de P, T et V

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$$

P	T	V _m	→	R = $\frac{1 \times 22,4}{1 \times 273} = 0,082 \frac{\text{l.atm}}{\text{mol.K}}$
1 atm	273K	22,4 l		

P	T	V _m	→	R = $8,31 \frac{\text{Pa.m}^3}{\text{mol.K}} = 8,31 \frac{\text{N.m}}{\text{mol.K}}$ R = $8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$
1,013 · 10 ⁵ Pa	273K	0,0224 m ³		

1 Calorie = 4,18 Joule	→	R = $1,987 \frac{\text{Cal}}{\text{mol.K}}$
------------------------	---	---

4. Travail W

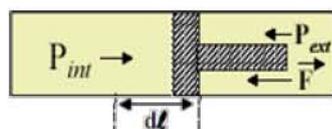
4.1. Définition: énergie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force F le long d'une distance d.

$$\text{Travail} = \text{force} \times \text{distance}$$

W n'est pas une fonction d'état.

Exemple:

Piston de surface S qui se déplace sur une distance dl sous l'action d'une force F (Rappel: Force = Pression x Surface)



$$|\delta W| = |F \cdot dl| = |P_{ext} \cdot S \cdot dl| = |P_{ext} \cdot dV|$$

Deux cas se présentent: **Compression** & **Détente**

$$|\delta W| = |F \cdot d\ell| = |P_{ext} \cdot S \cdot d\ell| = |P_{ext} \cdot dV|$$

Dans le cas d'une compression:

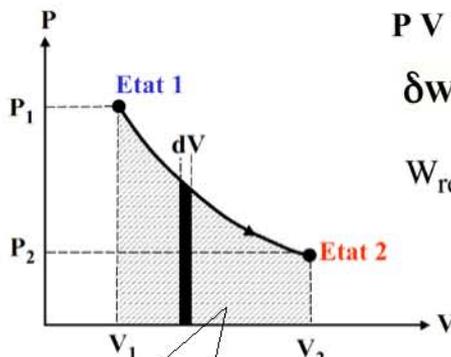
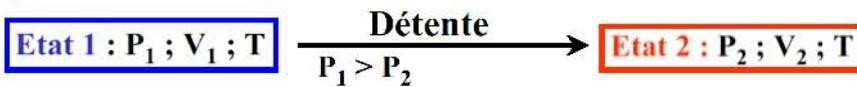
- le volume diminue $\Rightarrow dV < 0$
- le système reçoit de l'énergie mécanique $\Rightarrow dW > 0$

Dans le cas d'une détente:

- le volume augmente $\Rightarrow dV > 0$
- le système fournit de l'énergie mécanique $\Rightarrow dW < 0$

$$dW = -P_{ext} \cdot dV$$

4.2. Travail lors d'une transformation réversible



$$P V = n R T$$

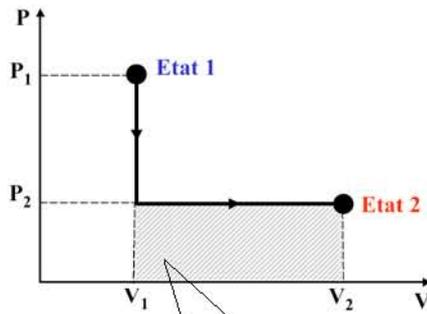
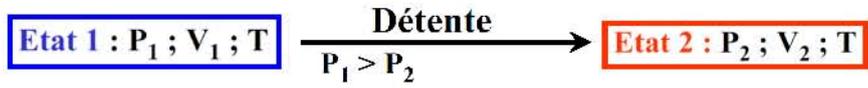
$$\delta W_{\text{rév.}} = -P \cdot dV$$

$$W_{\text{rév.}1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} n R T \frac{dV}{V}$$

$$= -n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{\text{rév.}1 \rightarrow 2} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4.3. Travail lors d'une transformation **irréversible** (spontanée).



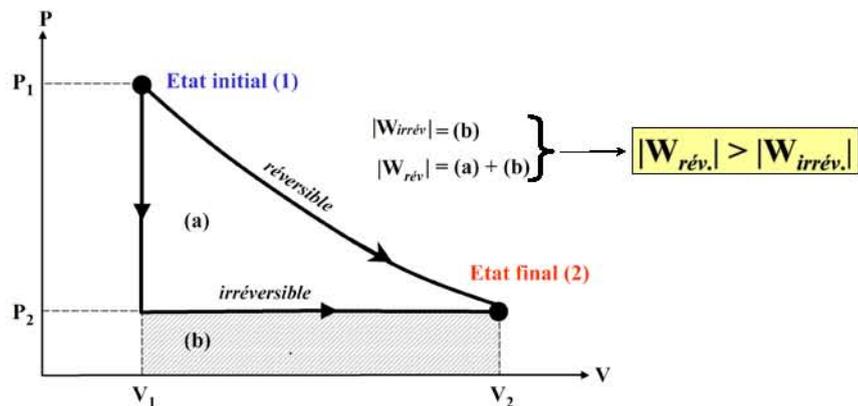
$$\delta W_{\text{irrév. } 1 \rightarrow 2} = -P \cdot dV$$

$$W_{\text{irrév. } 1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot dV$$

$$W_{\text{irrév. } 1 \rightarrow 2} = -P_2[V_2 - V_1]$$

à l'état d'équilibre 2 : $P_2 = \text{constante}$

4.4. Récapitulation: Détente isotherme



La valeur absolue du travail fourni par un système au milieu extérieur est supérieure dans une transformation réversible à celui fourni si la transformation est irréversible

5. CHALEUR OU ENERGIE CALORIFIQUE Q.

5.1. Définition:

La chaleur Q (énergie calorifique ou thermique) échangée est l'énergie en mouvement qui s'écoule d'un corps chaud vers un corps froid

5.2. Expression:

Echange de chaleur avec variation de température:

La chaleur Q reçue par un système peut provoquer une variation dT de sa température. Q et dT sont proportionnelles

$$\text{Pour 1 mole : } \delta Q = C dT$$

$$\text{Pour n moles : } \delta Q = n C dT$$

C: Capacité calorifique molaire. Elle s'exprime en $J.mol^{-1}.K^{-1}$
C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole d'une substance pour élever sa température de 1 degré

C: Capacité calorifique massique. Elle s'exprime en $J.g^{-1}.K^{-1}$

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} \Rightarrow \delta Q = C \delta T \Rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

Capacité calorifique à **volume constant** (C_V):

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \Rightarrow Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Capacité calorifique à **pression constante** (C_P):

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \Rightarrow Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Echange de chaleur sans variation de température

C'est le cas quand un corps change d'état physique (*fusion, vaporisation, sublimation, condensation...etc*)

La transformation se fait à température constante. La chaleur échangée est dite *chaleur latente* de changement d'état.

$$Q = n L$$

L: Chaleur latente molaire

6. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

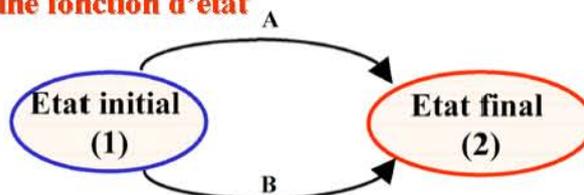
6.1. Energie interne U

Un système thermodynamique a une énergie interne U qui est la somme de toutes les énergies du système

$$U = Q + W$$

6.2. Equivalence des différentes formes d'énergie

U est une fonction d'état



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

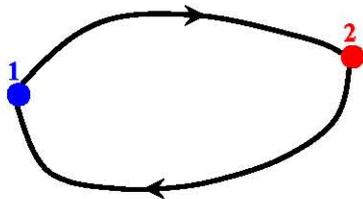
$$\Delta U = Q + W$$

6.3. Conservation de l'énergie:

L'énergie peut changer de forme mais elle ne se crée jamais.

Energie totale (*système + extérieur*) = **constante**

Pour une transformation qui ramène le système à son état initial (cycle $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$):



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

Pour un système **isolé** (*sans échange de chaleur et de travail avec le milieu extérieur*) qui évolue de l'état 1 à l'état 2 :

$$Q = 0 \text{ et } W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

6.4. Chaleur échangée à V constant (Q_v) et à P constante (Q_p)

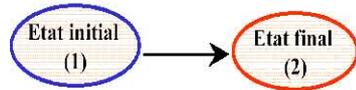
6.4.1. Transformation à V constant:

Dans toute transformation on a:

La chaleur échangée lors d'une transformation à **volume constant** est égale à la variation de l'énergie interne.

6.4.2. Transformation à P constante:

C'est le cas de la plupart des réactions chimiques



$$U_2 - U_1 = Q_P - P[V_2 - V_1]$$

Soit: $Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$

$$Q_P = H_2 - H_1$$

On introduit ainsi une nouvelle fonction d'état appelée **Enthalpie** et notée **H** dont la variation ΔH n'est autre que la chaleur échangée à pression constante.

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \begin{cases} \Delta H < 0 : \text{exothermique} \\ \Delta H > 0 : \text{endothermique} \end{cases}$$

6.5. Relation entre ΔH et ΔU



$(H_1 ; U_1)$

$(H_2 ; U_2)$

$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 \quad (1)$$

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2 \quad (2)$$

$$(2) - (1) : H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Remarque

Pour les réactions chimiques en phases condensées (liquides ou solides) On considère en général que $\Delta(PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 \sim 0$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U \quad \text{ou} \quad Q_P = Q_V$$

6.6. Relation entre C_p et C_v

Considérons une transformation mettant en jeu *une mole de gaz parfait*:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$Q_p = Q_v + \Delta(RT)$$

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + R \Delta(T)$$

Soit: $C_p - C_v = R$

7. ENTHALPIE DE REACTION $\Delta_r H$.

A chaque type de réaction, on peut associer un type d'enthalpie (ΔH de *combustion*, ΔH de *décomposition*, ΔH de *dissolution*, etc ...)

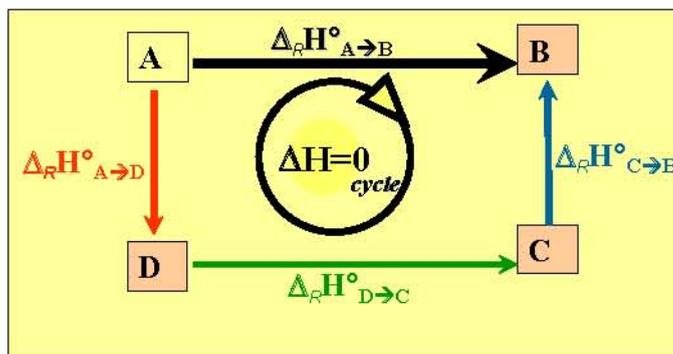
ΔH peut être soit mesurée par calorimétrie, soit calculée à partir des données des tables thermodynamiques.

7.1 Etat standard:

- Etat physique le plus stable
- $P = 1 \text{ bar}$ ($1 \text{ bar} = 1,03 \text{ atm}$)
- $T = \text{constante}$

7.1 Additivité de la fonction enthalpie

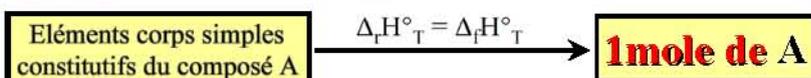
H étant une fonction d'état : sa variation ΔH est donc indépendante du *nombre* et de la *nature* des réactions *intermédiaires*.



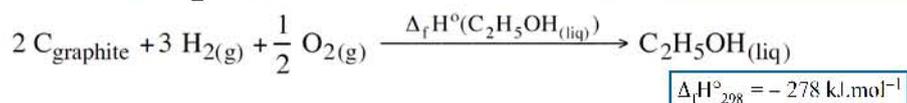
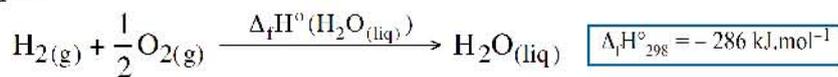
$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ}_{\text{A}\rightarrow\text{B}} - \Delta_{\text{r}}H^{\circ}_{\text{C}\rightarrow\text{B}} - \Delta_{\text{r}}H^{\circ}_{\text{D}\rightarrow\text{C}} - \Delta_{\text{r}}H^{\circ}_{\text{A}\rightarrow\text{D}} = 0$$

7.2 Enthalpie standard de formation $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{\text{T}}$

Définition: L'enthalpie standard de formation $\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{\text{T}}$ d'un composé A est la variation de l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de A, à partir de *ses éléments, corps simples pris dans leur état le plus stable*.



Exemples :



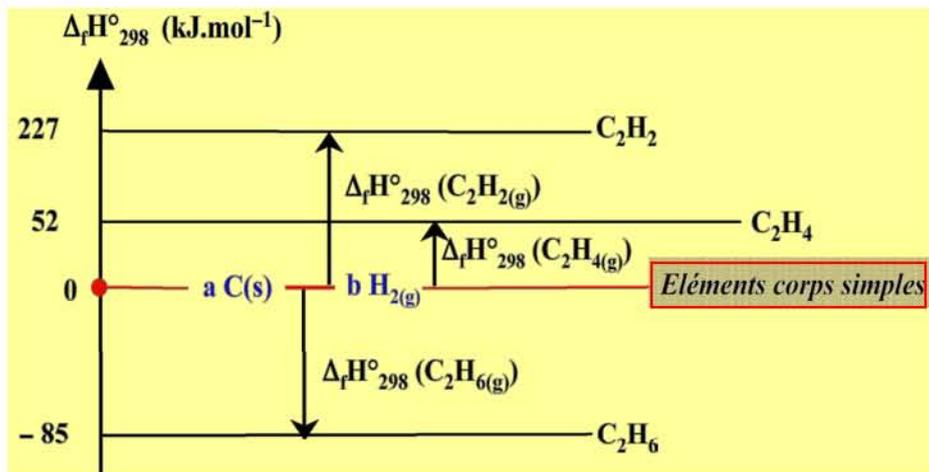
Conséquence:

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

$$\Delta_{\text{f}}H^{\circ}_{\text{corps simple}} = 0$$

Exemple: Comparer la stabilité relative des hydrocarbures suivants

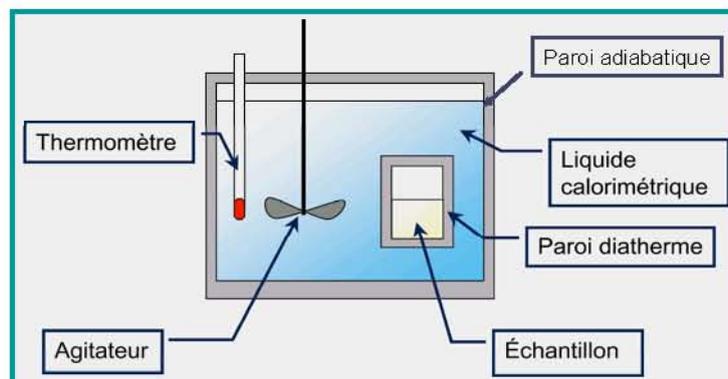
	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$	$C_2H_2(g)$
$\Delta_r H^\circ_{298}$	- 85	52	227



➔ L'éthane C_2H_6 est plus stable que C_2H_4 et C_2H_2

Détermination des chaleurs de transformations:

- **Directement:** par la mesure expérimentale (**calorimétrie**)
- **Indirectement:** par le calcul à partir de données thermodynamiques.



Dispositif expérimental de mesure de la chaleur échangée par un système: le calorimètre

Principe: la quantité de chaleur libérée par l'échantillon (système) est reçue par le liquide calorimétrique (milieu extérieur) et inversement

Exercice d'application:

Dans un calorimètre, on a placé 21g de fer à 90,2°C. Déterminer la chaleur massique du fer sachant que la température des 50g d'eau qui constitue le liquide calorimétrique passe de 20°C à 23,2°C. On donne: $C_{eau} = 4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

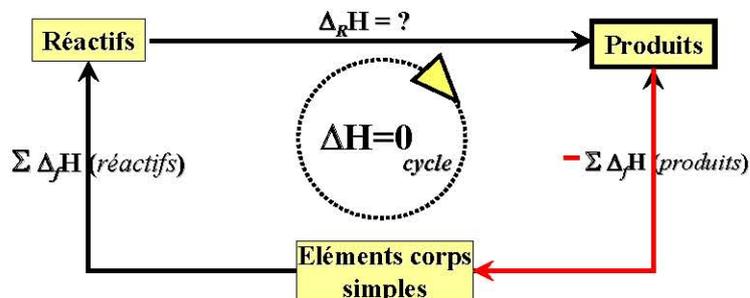
Solution:

$$\begin{aligned} Q_{\text{dégagée par le fer}} &= -Q_{\text{absorbée par l'eau}} \\ m_{\text{fer}} \times C_{\text{fer}} \times \Delta T_{\text{fer}} &= -m_{\text{eau}} \times C_{\text{eau}} \times \Delta T_{\text{eau}} \\ m_{\text{fer}} \times C_{\text{fer}} \times (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale fer}}) &= -m_{\text{eau}} \times C_{\text{eau}} \times \Delta T_{\text{eau}} \\ 21 \times C_{\text{fer}} \times (296,2 - 363,2) &= -50 \times 4,184 \times 3,2 \end{aligned}$$

$$C_{\text{fer}} = 0,48 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

7.3 Calcul de $\Delta_r H^\circ$ à partir des $\Delta_f H^\circ$ (loi de Hess)

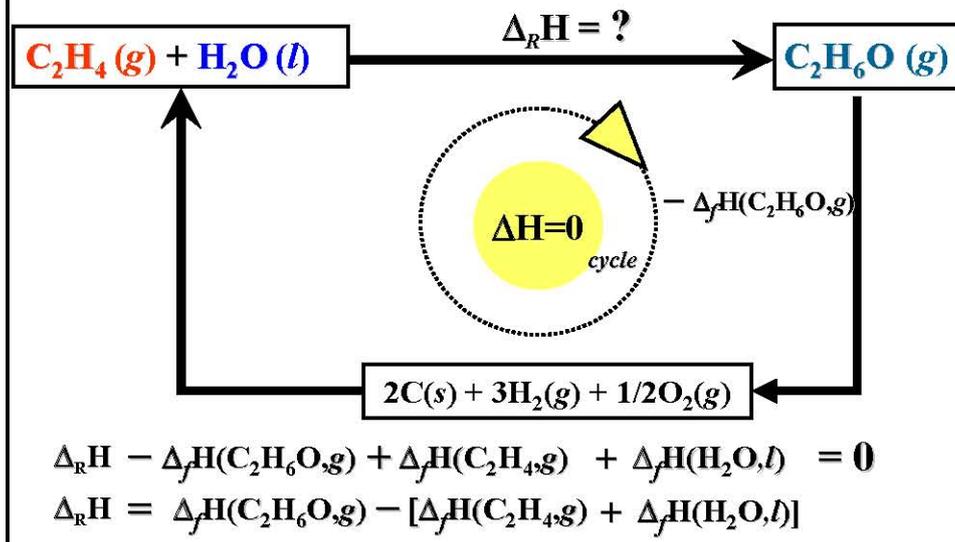
Définition: La variation d'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des **produits moins** de la somme des enthalpies de formation des **réactifs**.



$$\Delta_r H = \Sigma \Delta_f H (\text{produits}) - \Sigma \Delta_f H (\text{réactifs}) \text{ loi de Hess}$$

Exemple d'application:

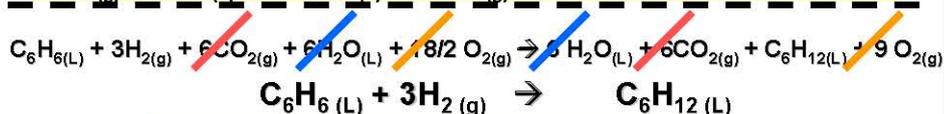
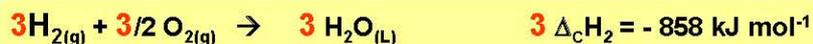
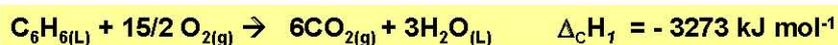
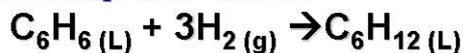
Calcul de $\Delta_R H$ d'une réaction à partir des $\Delta_f H$ de ses réactifs et de ses produits.



8. Calculs $\Delta_R H$ à partir des enthalpies de combustion $\Delta_C H$

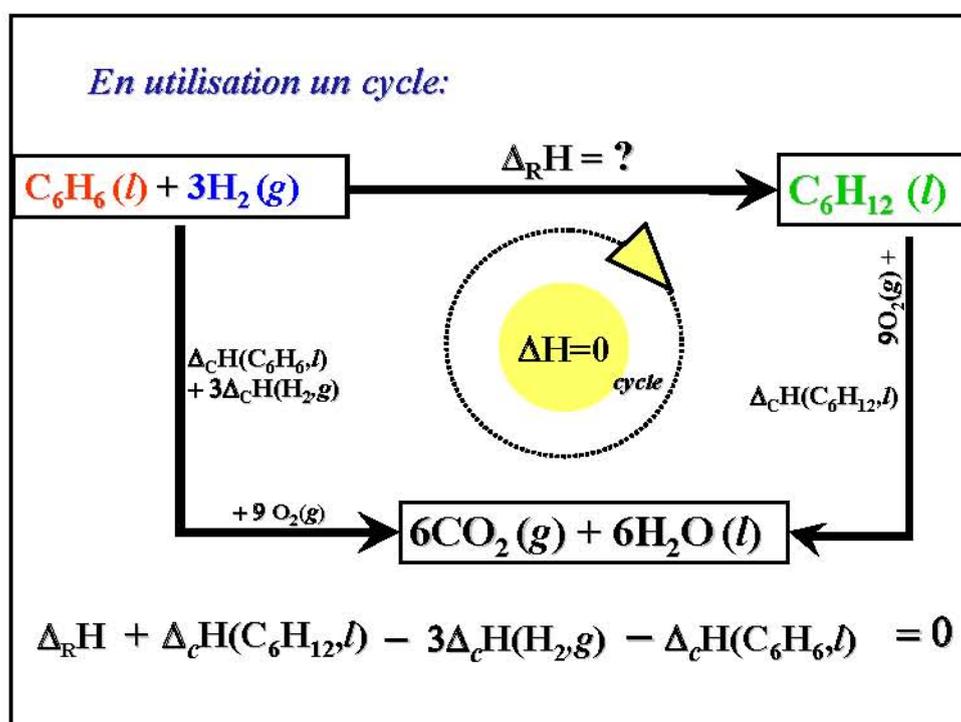
$\Delta_R H$ d'une réaction peut être calculée si l'on connaît les enthalpies de combustion $\Delta_C H$ des produits et des réactifs intervenants dans la réaction

Exemple: Considérons la réaction suivante pour laquelle nous supposons connaître les enthalpies de réaction



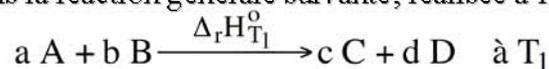
$$\Delta_R H^\circ = \Delta_C H_1 + 3 \Delta_C H_2 - \Delta_C H_3$$

$$\Delta_R H^\circ = - 3273 + 3 \times (- 286) - (- 3923) = - 208 \text{ kJ mol}^{-1}$$

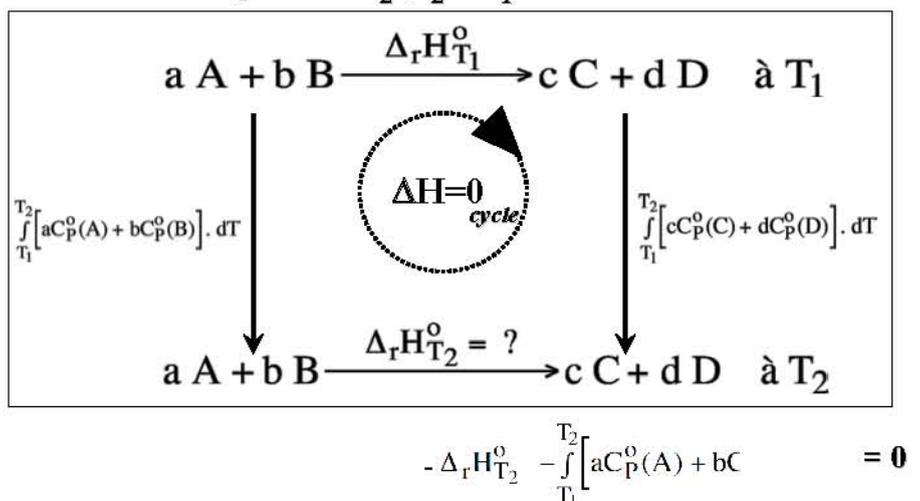


9. Influence de T sur les enthalpies de réaction: **Loi de Kirchhoff**

Considérons la réaction générale suivante; réalisée à P Constante



On cherche à calculer la variation de l'enthalpie de cette même réaction à la température T_2 ($T_2 \neq T_1$)



$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \left\{ \left[cC_p^0(C) + dC_p^0(D) \right] - \left[aC_p^0(A) + bC_p^0(B) \right] \right\} dT$$

Loi de Khirchoff:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs}) \right) dT$$

Que l'on peut écrire sous forme condensée:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Cas Particulier: Si dans le domaine de température étudié ($T_1 \leftrightarrow T_2$) les C_p sont **tous** constants, on peut alors écrire :

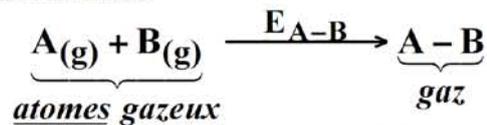
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p \times (T_2 - T_1)$$

10. ENERGIE OU ENTHALPIE DE LIAISON.

10.1. Définition.

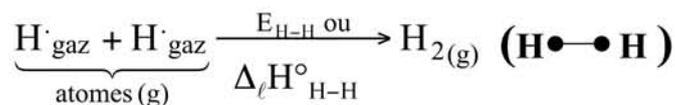
L'énergie ou enthalpie de formation de liaison est l'énergie *libérée* (donc < 0) au cours de la *formation* d'une liaison covalente à partir de deux atomes supposés *libres* (à l'état gazeux).

10.2. Molécules diatomiques.



Exemple :

$$E_{A-B} = \Delta_\ell H < 0$$

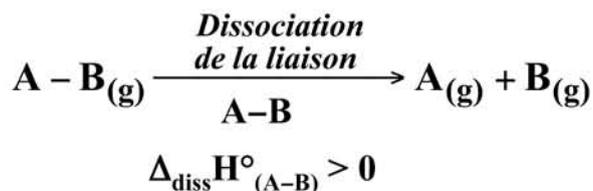


$$\Delta_\ell H^\circ_{H-H} = -432 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

10.3. Molécules polyatomiques.

L'énergie de liaison de deux atomes A—B dépend de l'environnement de ces atomes. Les tables thermodynamiques donnent les valeurs moyennes des enthalpies de formation des différentes liaisons.

10.4. Energie de dissociation.

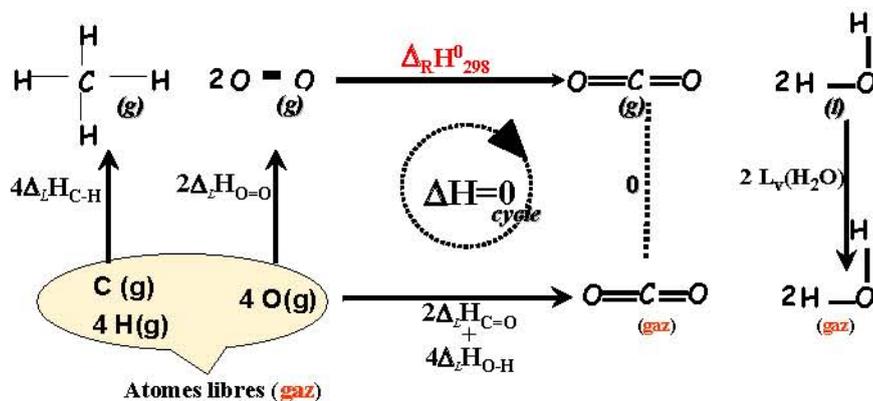


$$E_{\text{A}-\text{B}} \text{ ou } \Delta_{\ell} \text{H}^{\circ}_{(\text{A}-\text{B})} = -\Delta_{\text{diss}} \text{H}^{\circ}_{(\text{A}-\text{B})}$$



On donne: $L_v(\text{H}_2\text{O}) = 44,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Liaison	C-H	O=O	C=O	O-H
$\Delta_{\ell} \text{H} (\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	- 415	- 464	- 724	- 463



$$\Delta_{\text{R}} \text{H}^{\circ}_{298} = -4\Delta_{\ell} \text{H}_{\text{C-H}} - 2\Delta_{\ell} \text{H}_{\text{O=O}} + 2\Delta_{\ell} \text{H}_{\text{C=O}} + 4\Delta_{\ell} \text{H}_{\text{O-H}} - 2L_v(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{AN: } \Delta_{\text{R}} \text{H}^{\circ}_{298} = 2 \times (-724) + 4 \times (-463) - 4 \times (-415) - 2 \times (-464) - 2 \times (44,1) = -800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Chapitre 2

THERMOCHIMIE (Deuxième Principe)

1. ENTROPIE

1.1 Introduction

Le premier principe indique la conservation de l'énergie mais ne renseigne pas sur le *sens de l'évolution* du système. D'où la nécessité d'introduire une nouvelle fonction d'état appelée *ENTROPIE* notée **S**.

1.2 Entropie et désordre: L'entropie d'un système est une mesure du nombre d'états microscopiques dans lesquels le système peut se trouver. On dit que l'entropie est une *mesure du désordre* de la matière :

Si le désordre augmente, alors S augmente $\Rightarrow \Delta S > 0$

2. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2.1. Enoncé.

Il existe une fonction d'état S appelée « **entropie** » qui mesure le désordre. **S** est une fonction d'état **extensive** qui dépend de **T** et de **P**. Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie **dS** s'écrit :

$$dS = dS_{\text{int.}} + dS_{\text{ext.}} \quad (\text{Unité de } S: \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

Variation d'entropie **EXTERNE** due aux échanges de chaleur δQ avec le milieu extérieur.

Variation d'entropie **INTERNE** : elle traduit la création d'entropie à l'intérieur du système. Elle ne dépend pas des échanges avec le milieu extérieur.

dS_{int}: - Lors d'une transformation **réversible**, le système est en équilibre à tout instant $\Rightarrow dS_{\text{int}} = 0$

- Lors d'une transformation **irréversible**, il y a création d'entropie donc **S_{int}** augmente $\Rightarrow dS_{\text{int}} > 0$

dS_{ext}: Lorsqu'un système subit une transformation au cours de laquelle il échange une quantité de chaleur δQ avec le milieu extérieur, à la température **T**, **dS_{ext}** s'écrit:

$$dS_{\text{ext.}} = \frac{\delta Q}{T}$$

dS: **variation de l'entropie totale:**

Si la transformation est réversible: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Si la transformation est irréversible:

2.2. Variation d'entropie ΔS :

$$dS = dS_{\text{int.}} + dS_{\text{ext.}} \Rightarrow dS = dS_{\text{int.}} + \frac{\delta Q}{T}$$

Si le système évolue de façon **réversible** ($dS_{\text{int.}} = 0$) de l'état initial i à l'état final f , on a:

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

Dans le cas d'une transformation **irréversible** ou spontanée à T ($dS_{\text{int.}} > 0$) :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T} + dS_{\text{int.}} \Rightarrow dS > \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_i^f dS > \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T}$$

NB: La variation d'entropie doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de façon **réversible**.

Cas d'un système isolé:

Système isolé $\Leftrightarrow \delta Q = 0$

$$\Rightarrow \text{Si } \begin{cases} \text{Transformation réversible} \Rightarrow dS = 0 \\ \text{Transformation irréversible} \Rightarrow dS > 0 \end{cases}$$

Autre énoncé du second principe:

Dans une transformation réelle (c.à.d irréversible), l'entropie S d'un système isolé ne peut que croître

3. Calcul de la variation d'entropie:

La variation d'entropie d'un système qui évolue d'un état initial (i) à un état final (f) est déterminée à l'aide de la relation :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév.}}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f dS$$

3.1. Variation de température d'un composé

Variation d'entropie ΔS quand n moles d'une substance A à l'état solide; de capacité calorifique molaire C_p sont chauffées de façon réversible à pression constante de T_1 à T_2 :

Exemple: $n A_{(solide)} - n A_{(solide)}$

$$dS = \frac{\delta Q_{p(\text{rév.})}}{T} = n C_p \frac{dT}{T}$$
$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(A) dT}{T}$$

3.2. Variation d'entropie lors d'un changement d'état.

Exemple:

Considérons la réaction de fusion de n moles de A :

$n A_{(solide)} - n A_{(liquide)}$

Important:

La température reste constante (T_F) pendant toute la durée du changement d'état effectué de façon réversible, à pression constante.

$$\Delta S = \frac{n \Delta_F H(A)}{T_F}$$

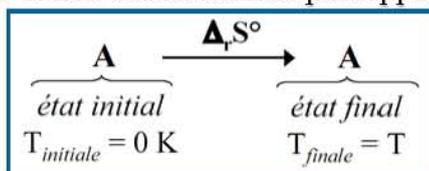
$\Delta_F H(A)$: Enthalpie molaire ou chaleur latente molaire de fusion de A , à $P = cte$

3.2. Troisième principe.

Énoncé: Au zéro absolu $T = 0\text{K}$, l'entropie des corps purs est nulle.

3.3. Entropie molaire absolue.

C'est l'entropie absolue d'une mole de tout corps pur porté à la température T . Elle est déterminée par rapport au zéro absolu



$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S^\circ_{\text{final}} - S^\circ_{\text{initial}} \\ &= S^\circ_T(\text{A}) - S^\circ_0(\text{A}) \\ &= S^\circ_T(\text{A}) - 0 \\ &= S^\circ_T(\text{A}) \end{aligned}$$

Entropie molaire absolue à T

Entropie molaire absolue à $T = 0\text{ K}$

4. Entropie standard de réaction à $T = \text{cte}$:

4.1. Calcul de $\Delta_r S$ à partir des entropies absolues.

Considérons la réaction : $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$;
réalisée à T et $P = 1\text{atm}$

L'entropie étant une fonction d'état extensive $\Delta_r S$ s'écrit donc:

$$\Delta_r S^\circ_T = [cS^\circ_T(\text{C}) + dS^\circ_T(\text{D})] - [aS^\circ_T(\text{A}) + bS^\circ_T(\text{B})]$$

De manière générale:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \alpha_i S^\circ_i(\text{produits}) - \sum_j \alpha_j S^\circ_j(\text{réactifs})$$

Unité: $\Delta_r S^\circ_T$ s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

4.2. Calcul de $\Delta_r S^\circ$ à partir des entropies standard de formation.

Entropie standard de formation

L'entropie standard de formation $\Delta_f S^\circ_T$ d'un composé **A** à la température **T** est la variation d'entropie standard lors de la réaction de formation d'**une mole de A** à partir de ses **éléments corps simples** pris dans leur état standard, à la même température **T**.

De manière générale:

$$\Delta_R S^\circ = \sum_i \alpha_i \Delta_f S_i^\circ (\text{produits}) - \sum_j \alpha_j \Delta_f S_j^\circ (\text{réactifs})$$

5. Fonction Enthalpie Libre G:

5.1. Définition:

H représente l'énergie globale que possède un système donné ($H=U+PV$) mais une partie de cette enthalpie lui sert à la création d'entropie **S** ($\Delta S \geq 0$). La partie restante représente donc l'énergie disponible réellement. On l'appelle **Enthalpie Libre**: fonction d'état, notée **G**

$$\mathbf{G = H - TS}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) \\ &= \Delta H - S\Delta T - T\Delta S \end{aligned}$$

si *T* constante: \Rightarrow $\mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$

(Unité: **J.mol⁻¹**)

5.2. Conditions d'évolution d'un système.

Déterminons ΔG dans le cas des transformations à T et P constantes

A- Transformation Réversible:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Leftrightarrow T\Delta S = \Delta H$$
$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

B- Transformation Irréversible:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Leftrightarrow T\Delta S > \Delta H$$
$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Un système non isolé à T, P = cte, évolue **spontanément** dans le sens où $\Delta G < 0$

5.3. Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ$

L'enthalpie libre standard de **formation** d'une substance A, à la température T, est égale à la variation d'enthalpie libre standard lors de la réaction de formation **d'une mole de A**; à partir de ses **éléments corps simples** pris dans leur état standard à la température T (P ~ 1 atm)

$$\Delta_r G^\circ_{(T)} = \Delta_r H^\circ_{(T)} - T\Delta_r S^\circ_{(T)}$$

avec : $\Delta_f G^\circ_T$ (élément corps simple) = 0

5.4. Calcul de $\Delta_r G^\circ$ de la réaction :



A- à partir des enthalpies libres de formation:

$$\Delta_r G_T^\circ = [c\Delta_f G_T^\circ(C) + d\Delta_f G_T^\circ(D)] - [a\Delta_f G_T^\circ(A) + b\Delta_f G_T^\circ(B)]$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum \alpha_i \Delta_f G_i^\circ (\text{produits}) - \sum \alpha_j \Delta_f G_j^\circ (\text{réactifs})$$

B- à partir de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$:

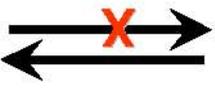
$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ$$

5.5. Evolution des Transformations:

« L'enthalpie et l'entropie de réaction sont le moteur des réactions ! »

$$\text{à } T = \text{Cte} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Réaction possible si $\Delta G < 0$

Si ΔH	et ΔS	alors ΔG	Sens de la réaction
-	+	-	
+	-	+	
-	-	?	
+	+	?	