



HAL
open science

Thermodynamique Chimique (L1)

Arnaud Travert

► **To cite this version:**

Arnaud Travert. Thermodynamique Chimique (L1). Licence. Thermodynamique Chimique (L1), Université de Caen Normandie, France. 2025, pp.136. <hal-05102488>

HAL Id: hal-05102488

<https://hal.science/hal-05102488v1>

Submitted on 7 Jun 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Copyright - All rights reserved

Thermodynamique Chimique

L1 SVIE - LAS - ST

Arnaud Travert

UFR des Sciences
Université de Caen Normandie

2024-2025

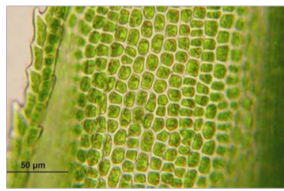
Plan du cours

- 1 Introduction générale
- 2 Travail et chaleur
- 3 Premier principe de la thermodynamique
- 4 Spontanéité, équilibre chimique et second principe
- 5 Enthalpie Libre
- 6 Equilibres

Qu'est-ce que la thermodynamique ?

- *Étym. gr. thermos : chaleur, dunamis : force en puissance, travail*
- La thermodynamique fait le lien entre *transferts d'énergie* et *transformation d'un système*
- Principales lois découvertes au XIX siècle
- Applications : astrophysique, climat, chimie, vivant, ...
- A. Einstein :

"[T]hermodynamics (...) is the only physical theory of universal content, which I am convinced, that (...) will never be overthrown."



Objectifs de l'enseignement

- Faire le lien entre **transferts d'énergie** et **transformations de la matière** (physiques ou chimiques)
 - ▶ Transformations physiques : changements de phase (liquide-gaz, liquide-solide, solide-gaz...), solubilisation, ...
 - ▶ Transformations chimiques : réactions chimiques, biochimiques, géochimiques...
- **Prévoir** :
 - ▶ Si une transformation est possible (ou pas... !)
 - ▶ Les conditions (T, P) à mettre en œuvre pour la rendre possible
 - ▶ Jusqu'où cette transformation est possible : transformation totale ou équilibrée
 - ▶ La quantité d'énergie nécessaire/produite pour/par cette transformation
- NB : **ne permettra pas de prévoir** la vitesse de transformation ! (cinétique chimique)

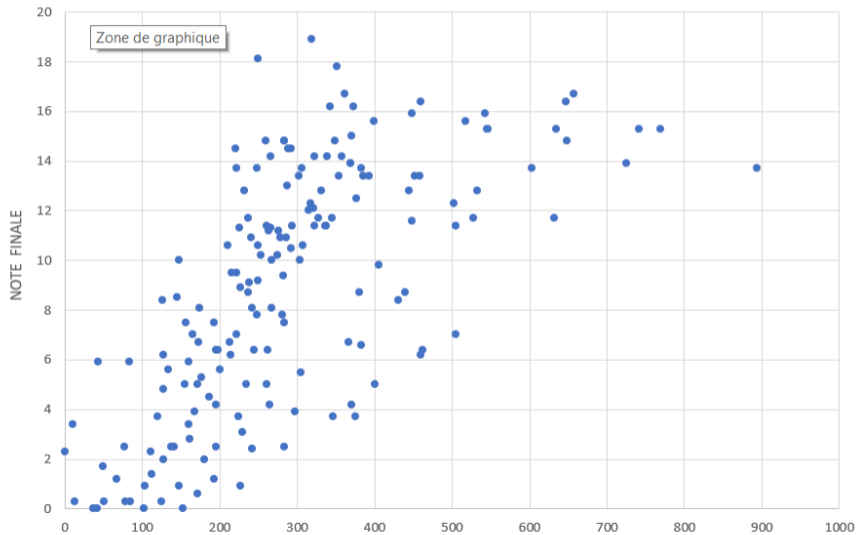
Prérequis

- Vous avez déjà fait beaucoup de thermo...
 - ▶ formes d'énergie
 - ▶ énergie de changements d'état
 - ▶ transferts thermiques, capacité thermique
 - ▶ notion de système et d'énergie interne
 - ▶ énergie de réaction (combustion)
 - ▶ travail d'une force, dissipation de l'énergie
 - ▶ principe de conservation de l'énergie
 - ▶ avancement d'une réaction
 - ▶ réaction totale / équilibrée
- Mathématiques requises : +, -, intégration de fonctions simples ($1/x$, x^n , ...), fonctions \ln , \exp ,
- nouveau : différentielles
- Travail régulier indispensable...



Le travail paie ...

Promotion 2020-2021



Energie

- *Étym. gr. $\epsilon\nu\epsilon\rho\gamma\epsilon\iota\alpha$: force en action*
- Développement du concept actuel : XVIII°-XIX° (cf. video E. Klein)

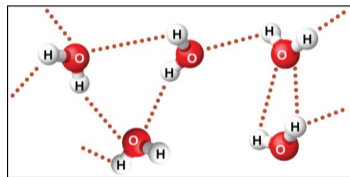
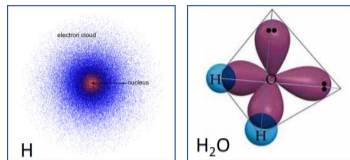
Définition

L'énergie est une mesure de la capacité d'un système à **modifier un état**, réaliser une **transformation**, produire un **travail** ou de la **chaleur**. Son unité est le joule (J) dans le système international d'unités (SI).

- Elle ne se manifeste que par ces changements, c-à-d lorsqu'elle est ou a été **transférée**
- C'est donc un **concept** permettant de quantifier "l'intensité" des changements
- Elle permet de **relier quantitativement** des phénomènes très différents : changements d'états, travail, réaction, rayonnement,...

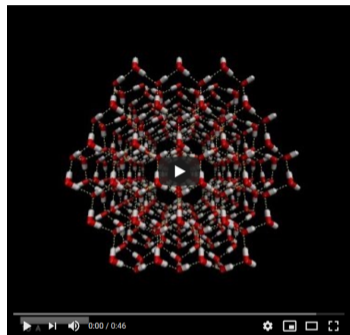
L'énergie : du microscopique au macroscopique

- Dans un atome ou molécule ($10^{-10} - 10^{-9}\text{m}$) :
 - ▶ Energie cinétique des électrons,
 - ▶ Energie potentielle électrostatique (électrons, noyaux)
 - ▶ Energie cinétique des noyaux (vibrations),
- Dans un ensemble de molécules ($10^{-9} - 10^{-7}\text{m}$)
 - ▶ Energie cinétique des molécules (translations, rotations),
 - ▶ Energie potentielle d'interaction (liaison H, van der Waals)
- Au niveau macroscopique ($> 1\mu\text{m}$)
 - ▶ Energie cinétique (particule, objets,...)
 - ▶ Energie potentielle (pesanteur)



Transformation de l'énergie : exemple de changement d'état

- Simulation moléculaire d'une nanoparticule de glace
- Transfert d'énergie sous forme de **chaleur** :
 - ▶ diminue l'énergie potentielle (rupture des liaisons intermoléculaires)
 - ▶ augmente l'énergie cinétique des molécules
- deux **transitions** :
 - ▶ solide → liquide
 - ▶ liquide → gaz

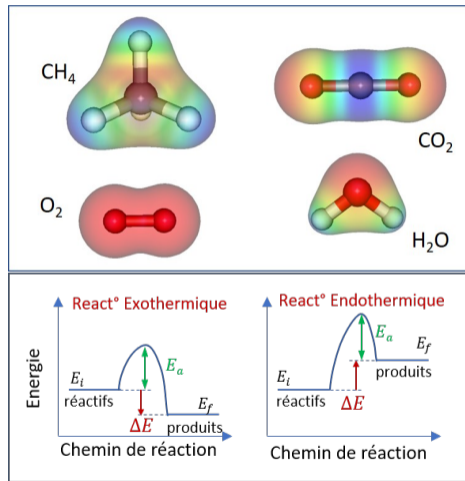


Deux principes à retenir

- L'énergie est conservée : elle passe sous d'autres formes au cours de la transformation
- Le transfert de chaleur s'accompagne d'une augmentation du "désordre" du système.

Transformation de l'énergie : réaction chimique

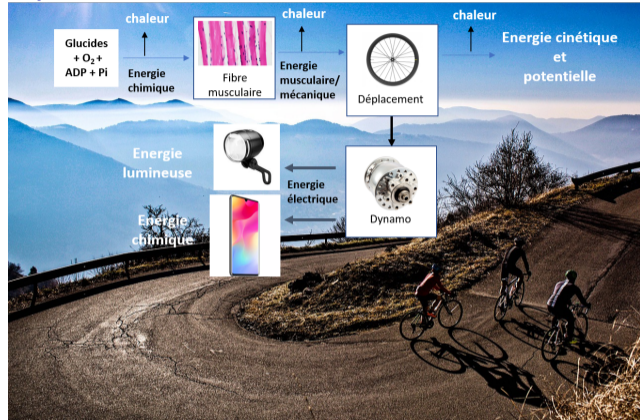
- Les ruptures/formations de liaisons sont des réarrangements électroniques qui modifient surtout les énergies potentielles et cinétiques des électrons de valence
- Bilan énergétique :
 - ▶ $\Delta E = E_f - E_i < 0$: réaction **exothermique**
 - ▶ $\Delta E = E_f - E_i > 0$: réaction **endothermique**
- L'énergie totale est conservée : une réaction endothermique nécessite un apport d'énergie, une réaction exothermique libère de l'énergie.
- NB : Les barrières d'énergie à franchir déterminent la vitesse de réaction, pas le bilan énergétique



Transformation de l'énergie : exemple du vélo

Formes d'énergie mises en jeu :

- Énergie chimique
- Énergie thermique
- Énergie musculaire
- Énergie mécanique
- Énergie électrique
- Énergie de rayonnement.



Du microscopique au macroscopique :

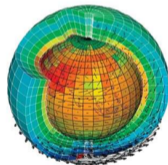
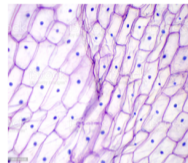
- l'énergie totale est conservée
- mouvements moléculaires "désordonnés" : agitation thermique, source de chaleur

Notion de système thermodynamique

Définition

Portion de l'univers séparée du **milieu extérieur** par une **paroi** ou **enceinte**

- Paroi réelle (réacteur chimique, cellule, interfaces...) ou fictive (maille d'atmosphère, ...)
- Selon la perméabilité de la paroi, on qualifie le système comme :
 - ▶ **ouvert** : échange de matière et d'énergie
 - ▶ **fermé** : pas d'échange de matière
 - ▶ **isolé** : ni énergie ni matière échangée
- L'univers est un système isolé

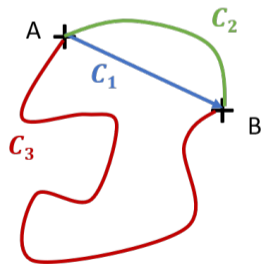
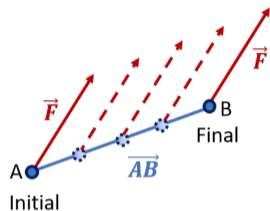


Travail : définition

définition

Énergie fournie par une force lorsque son point d'application se déplace. Symbole : W (work), unité SI : J (joule)

- Le système peut être déplacé (vélo,...) et/ou se déformer (ressort, piston, roue, tôle, ...)
- Pour une force constante : $W = \vec{F} \cdot \vec{AB}$
- Force conservative : W ne dépend pas du chemin suivi entre A et B , l'énergie mécanique est constante : $E_m = E_c + E_p = Cte$. Ex : ressort idéal, forces de pesanteur, interaction électrostatique...
- Force non-conservative : W dépend du chemin suivi entre A et B , dissipation de l'énergie mécanique en chaleur. Ex : forces de frottement, ...



Travail : définition différentielle

Définition différentielle : δW

Pour un déplacement infinitésimal $d\vec{\ell}$, le travail élémentaire δW de la force \vec{F} est :

$$\delta W = \vec{F} d\vec{\ell}$$

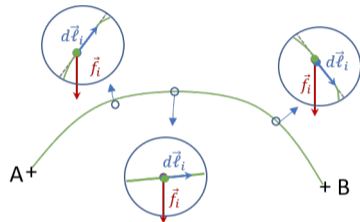
Calcul de W par intégration

Pour un déplacement fini le long d'un trajet (C), W se calcule en sommant les δW :

$$W = \sum_i \delta W_i = \sum_i \vec{f}_i d\vec{\ell}_i$$

Ce qui est équivalent à une intégration de la force \vec{F} :

$$W = \int_C \delta W = \int_C \vec{F} d\vec{\ell}$$



$$W = \lim_{d\vec{\ell}_i \rightarrow 0} \sum \vec{f}_i d\vec{\ell}_i = \int_{AB} \vec{f} d\vec{\ell}_i$$

Travail des forces de pression : introduction

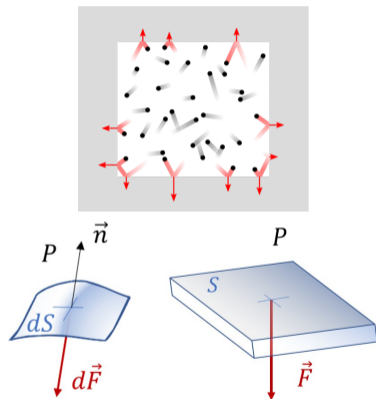
Définition de la pression

- La pression P résulte des chocs atomiques ou moléculaires.
- Sur une paroi, la pression exerce une force sur chaque surface élémentaire : $d\vec{F} = -P \cdot dS \cdot \vec{n}$
- sur une paroi plane de surface S :

$$F = P \times S \iff P = \frac{F}{S}$$

Remarques

- La pression existe en l'absence de paroi
- Unités : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ (SI) ; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$



Travail des forces de pression : définition

- Travail des forces de pression sur un piston

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} d\vec{\ell} = -P_{\text{ext}} S d\ell = -P_{\text{ext}} dV$$

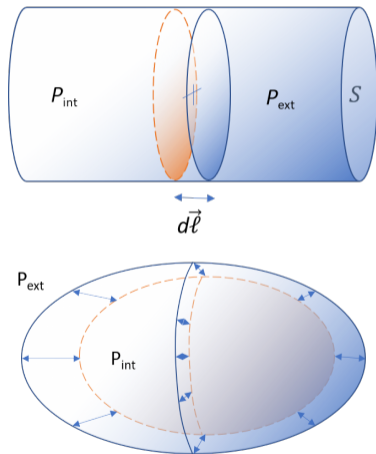
- Généralisable à tout type/forme de paroi

Travail des forces de pression sur une surface fermée

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{ext}} dV$$

Remarques importantes !

- si $dV < 0$ (compression) $\Rightarrow \delta W > 0$
- si $dV > 0$ (expansion) $\Rightarrow \delta W < 0$
- P_{ext} peut varier au cours de la transformation $\Rightarrow W$ dépend du "chemin" suivi



Deux cas simples et essentiels

Transformation isochore

- Volume constant
- $dV = 0 \Rightarrow \delta W = -P_{\text{ext}}dV = 0$
- Aucun travail à prendre en compte ☺ !
- Exemple : modélisation de la combustion dans un piston (cycle moteur)
- **Très bonne approximation pour les transformations en phase condensée (liquides ou solides) !**

Transformation monobare

- Pression extérieure constante

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{ext}}dV = -P_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV \\ &= -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) = -P_{\text{ext}}\Delta V \end{aligned}$$

- NB : la pression interne (P_{int}) peut fluctuer au cours de la transformation
- Valable pour tous processus à "pression ambiante"
- En général, seuls les gaz contribuent significativement à ΔV
- **Approximation : $W \approx -P_{\text{ext}} \Delta V_{\text{gaz}}$**

Exemples numériques : fusion et vaporisation de l'eau

Fusion de la glace à 0°C sous 1 atm

$$V_m(\text{glace}) = 19,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{eau}) = 18,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$W = -1,01325 \times 10^5 \times -1,6 \times 10^{-6} = 0,162 \text{ J mol}^{-1}$$

Vaporisation de l'eau à 100°C sous 1 atm

$$V_m(\text{eau}) = 18,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{vapeur}) = 30,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$W = -1,01325 \times 10^5 \times 30,1 \times 10^{-3} = -3054 \text{ J mol}^{-1}$$

A retenir

Seules les variations de volume de la phase gaz contribuent significativement au travail (sauf si P_{ext} est très élevée, cf. TD)



Travail fourni/reçu par la phase gaz

Loi des gaz parfaits

- L'état d'un gaz est parfaitement défini par les variables $\{n, P, T, V\}$, dites **variables d'état**
- Ces variables sont liées par une **équation d'état**
- Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT \quad (R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

Unités SI

P : pression (Pa), V : Volume (m^3)
 n : quantité de matière (mol),
 T : Température (K),
 R : constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Transformation monobare et monotherme

- Monobare : $P_i = P_f = P_{\text{ext}} = P$, monotherme : $T_i = T_f = T$
- La variation de volume (ΔV) ne dépend que des variations de n :
- $V_i = n_i RT/P$ et $V_f = n_f RT/P$
- $\Delta V = V_f - V_i = (n_f - n_i)RT/P = \Delta n RT/P \implies W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -\Delta n RT$

Travail des forces de pression pour une détente isotherme réversible

($P_{ext} \downarrow, V \uparrow, T = \text{Cte}$)

- On a : $W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV$

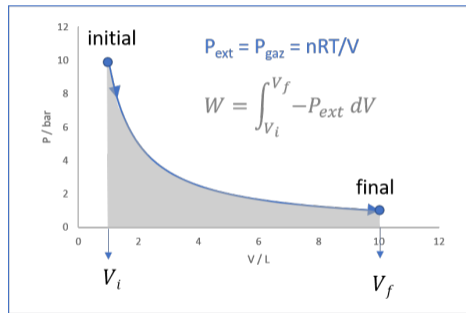
- Pour une détente réversible :

$$\begin{aligned} P_{ext} &= P_{gaz} = P \text{ avec } PV = nRT \\ &= nRT/V \end{aligned}$$

- Soit par intégration :

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV = \int_{V_i}^{V_f} -nRT/V dV \\ &= -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

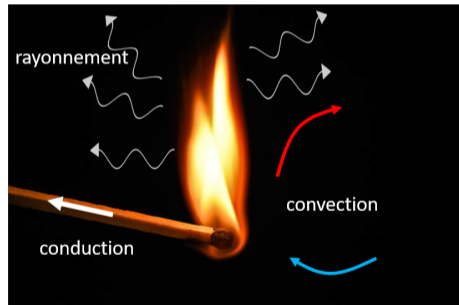
- Applications : voir les cas développés en TD



Chaleur

Définition

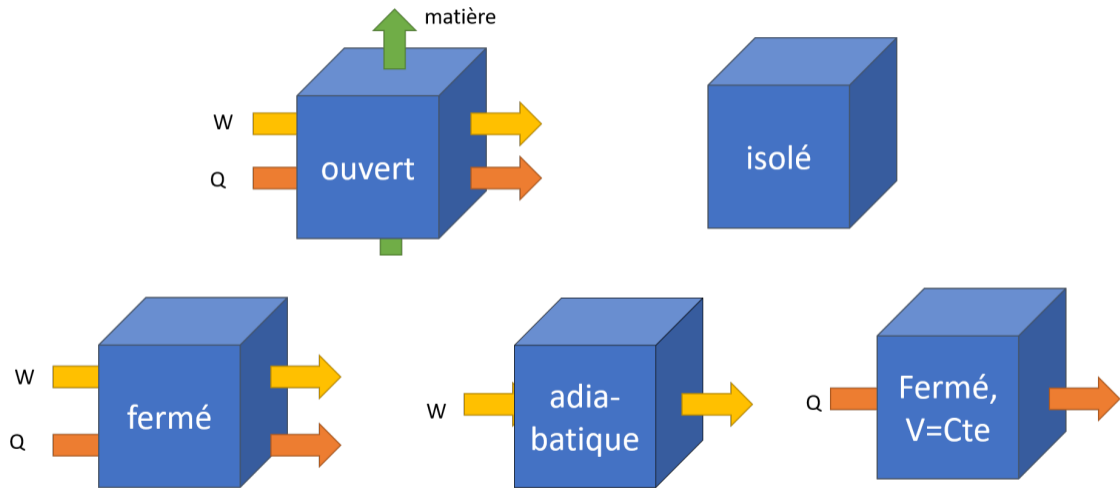
- Transfert d'énergie par d'autres mécanismes que le travail ou le transfert de matière.
- Symbole : Q ('Quantité de chaleur', Clapeyron), Unité SI : J
- Elle est définie par ses mécanismes de transfert :
 - ▶ conduction : dans/par un solide
 - ▶ convection : mouvement d'un fluide
 - ▶ rayonnement : ondes électromagnétiques
- **Au niveau microscopique** : transferts d'énergie cinétique entre atomes/molécules/ (conduction, convection); absorption/émission de photons (rayonnement)
- **Ne pas confondre avec la température** qui est une grandeur proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des atomes du système.



Processus endothermique vs exothermiques

- **Processus endothermique** = transfert du milieu vers le système,
- comptée positivement ($Q > 0$)
- Exemples :
 - ▶ réchauffement
 - ▶ fusion, vaporisation
 - ▶ ruptures de liaisons
- **Processus exothermiques** = transfert du système vers le milieu,
- comptée négativement ($Q < 0$)
- Exemples :
 - ▶ refroidissement
 - ▶ solidification, condensation
 - ▶ formation de liaisons

Types de systèmes thermodynamiques



Premier principe de la thermodynamique : l'énergie se conserve

- L'énergie n'est ni créée ni détruite, elle ne peut que :
 - ▶ changer de forme à l'intérieur du système
 - ▶ s'échanger entre le système et l'extérieur.
- Tout se passe comme si le système possédait un stock d'Energie interne U
- Ce stock diminue ou augmente selon que le système reçoit ou libère de l'énergie sous forme de travail (W) ou de chaleur (Q)

Premier principe de la thermodynamique

La variation de l'énergie interne d'un système fermé est donnée par :

$$\Delta U = W + Q$$

U est une fonction d'état : ΔU ne dépend que de l'état final et initial du système

- Pour un système isolé : $\Delta U = 0$ (Clausius, 1865 : l'énergie de l'univers est constante)
- Pour un système adiabatique : $\Delta U = W$
- Pour une transformation à volume constant (isochore) : $\Delta U = Q_v$

Fonction d'état vs. grandeurs de transfert (1/3)

- U , W , Q ,... ont la même dimension (énergie) mais sont de natures très différentes
- U est une **fonction d'état** : c'est un stock d'énergie (en partie échangeable)
- W et Q sont des **grandeurs de transfert** : ce sont des quantités d'énergie échangées
- Analogie avec un compte bancaire :

Système thermodynamique	Compte bancaire
Energie interne U	Solde
Chaleur Q , travail W	chèques, virements, retraits, dépôts...
Variation d'énergie interne ΔU	solde fin de mois - solde début de mois
Gain d'énergie compté positivement	Gain d'argent compté positivement

- L'analogie a ses limites :
 - ▶ l'énergie ne peut pas être créée (l'argent oui : par la banque)
 - ▶ l'énergie interne ne peut être négative (un solde, si... ☹)

Fonction d'état vs. grandeurs de transfert (2/3)

Les grandeurs d'état F ont des **différentielles dF exactes** et leurs variations ΔF sont indépendantes du chemin suivi lors de la transformation

Définition formelle d'une grandeur d'état

F est une grandeur d'état (variable ou fonction) si dF est une différentielle exacte, c-à-d que :

$$\Delta F = \int_{F_i}^{F_f} dF = F_f - F_i$$

ne dépend que de l'état initial (i) et final (f), et pas du chemin suivi.

Dans le cas contraire, on parle de **différentielle inexacte** et on la note δF .

Avec ces éléments, il est possible de poser la **définition différentielle de l'énergie interne** :

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

où dU est une variation infinitésimale de l'énergie interne, δW et δQ sont des transferts infinitésimaux d'énergie (travail et chaleur)

Fonction d'état vs. grandeurs de transfert (3/3) : exemple

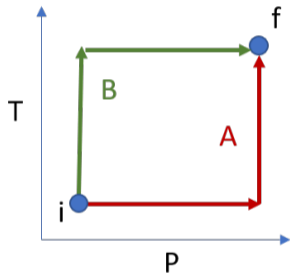
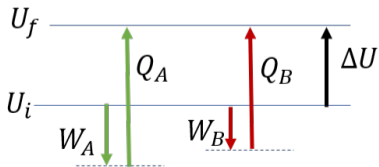
- Transformation réversible d'un gaz à $n = \text{Cte}$
- On peut montrer que dans ce cas particulier :

$$W_B > W_A \text{ et } Q_B < Q_A$$

- Mais U est une fonction d'état et :

$$W_A + Q_A = W_B + Q_B = \Delta U$$

- Schématiquement :



La fonction enthalpie H

- La plupart des transformations se font en pratique sous pression constante (monobares)
- On cherche souvent à mesurer/prévoir la valeur de la chaleur Q_p pour ces transformations
- On a donc défini l'**enthalpie H** , une **fonction d'état** telle que $\Delta H = Q_p$

Définition de l'enthalpie H

$$H = U + PV$$

Remarques

P et V sont les pression et volume du système ($= P_{ext}$ à l'équilibre)

U , P , V sont des fonctions ou variables d'état, donc H l'est aussi

H a la dimension d'une énergie (comme U , et PV !)

$\Delta H = Q_p$: Démonstration

à $P_{ext} = P = Cte$: $H_i = U_i + PV_i$ et $H_f = U_f + PV_f$

d'où $\Delta H = H_f - H_i = U_f - U_i + P(V_f - V_i) = \Delta U + P\Delta V = \Delta U - W = Q_p$

Intérêt pratique de H et U

En général, dans une transformation, la chaleur Q fournie ou reçue dépend du chemin suivi, SAUF s'il existe - entre l'état initial et final - une transformation :

- isochore ($V = \text{Cte}$) : $Q_v = \Delta U$ (cf. slide#27)
- monobare ($P_i = P_f = \text{Cte}$) : $Q_p = \Delta H$ (cf. slide#31)

car U et H sont des fonctions d'état !

Relations entre ΔH et ΔU :

- Pour une transformation monobare :

$$\Delta H = Q_p = \Delta U - W = \Delta U + P\Delta V$$

- si trans. monobare avec faible variation de volume, $W \approx 0$ (cf. slide#19) :

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (\text{ou } Q_p \approx Q_v)$$

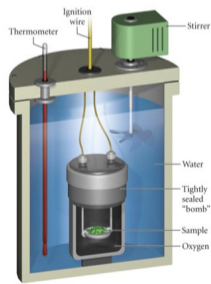
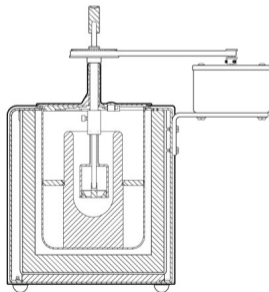
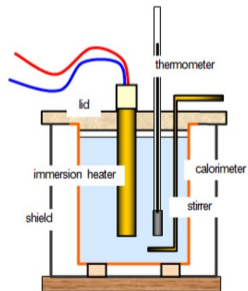
- si trans. monobare et monotherme avec variation de la quantité de gaz, $W = -P\Delta V \approx -\Delta n RT$ (cf. slide#21) :

$$\Delta H \approx \Delta U + \Delta n RT$$

Mesure des chaleurs de transformations par calorimétrie

Un calorimètre permet de mesurer les quantités de chaleur associées à :

- la variation de la température d'une substance
- un changement d'état ou une transition de phase
- une réaction chimique
- ...



Changement de température, capacité thermique (*capacité calorifique*)

Lors d'un changement de température dT d'un corps pur la chaleur est proportionnelle à :

- la variation de température dT
- la quantité de matière (n ou m)
- la **capacité thermique** C (ou *capacité calorifique*, terme plus ancien)

Tr. quelconque

$$\begin{aligned}\delta Q &= C dT \\ &= n C_m dT \\ &= m c dT\end{aligned}$$

Tr. monobare ($P = \text{Cte}$)

$$\begin{aligned}\delta Q_p = dH &= C_p dT \\ &= n C_{p,m} dT \\ &= m c_p dT\end{aligned}$$

Tr. isochore ($V = \text{Cte}$)

$$\begin{aligned}\delta Q_v = dU &= C_v dT \\ &= n C_{v,m} dT \\ &= m c_v dT\end{aligned}$$

Notations (recommandations IUPAC)

- C , C_p ou C_v capacités thermiques du corps pur J K^{-1}
- C_m , $C_{p,m}$ ou $C_{v,m}$ capacités *molaires* $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
- c , c_p ou c_v capacités *massiques* $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$

Calcul sur un intervalle de température

Sur un domaine de température compris entre T_i et T_f :

Q est obtenue par intégration de δQ :

$$Q_{T_i \rightarrow T_f} = \int_C \delta Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT$$

En général, C varie faiblement avec T et en première approximation :

$$Q_{T_i \rightarrow T_f} = C \int_{T_i}^{T_f} dT = C (T_f - T_i) = C \Delta T$$

NB : la variation de C avec T est souvent exprimée sous forme de polynôme (obtenu par ajustement sur les mesures expérimentales), par ex : $C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$. Après intégration :

$$Q_{T_i \rightarrow T_f} = a(T_f - T_i) + \frac{b}{2}(T_f^2 - T_i^2) + \frac{c}{3}(T_f^3 - T_i^3) - d(T_f^{-1} - T_i^{-1})$$

Utile pour des calculs précis... on s'en passera très bien dans ce cours ☺

Valeurs types

Table – Capacité thermiques de quelques composés (25°C, 1 atm, sauf si autre précision)

	c_p $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$	$C_{p,m}$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$		c_p $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$	$C_{p,m}$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
air	1.012	29.19	lithium	3.58	24.8
aluminium	0.89	24.2	mercure	0.14	27.98
argon	0.5203	20.786	méthanol	2.14	68.62
cuivre	0.385	24.47	sodium	1.228	28.23
granite	0.790	—	acier	0.466	—
graphite	0.710	8.53	titane	0.523	26.06
helium	5.1932	20.786	eau (glace, 0°C)	2.09	37.66
fer	0.450	25.09	eau	4.184	75.38
plomb	0.129	26.4	eau (vapeur, 100°C)	2.03	36.57
			tissu animal	3.7	—

Exemple numérique

Réchauffement d'1 litre d'eau liquide de 25 à 100°C sous 1 atm

On a $c_p = 4,184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (on suppose C constante avec T) et $m = 1 \text{ kg} = 1 \times 10^3 \text{ g}$, d'où :

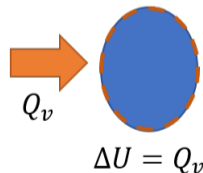
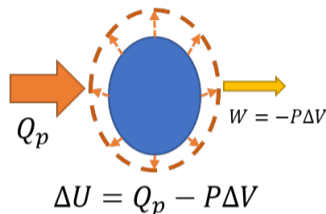
$$Q_p = \Delta H = m \times c_p \times (t_f - t_i) = 1 \times 10^3 \times 4,184 \times (100 - 25) = 313,8 \times 10^3 \text{ J} = 313,8 \text{ kJ}$$

Remarques

- une différence de température est identique en °C et en K. Inutile de convertir ici t_i et t_f de °C en K !
- Q_p est positif \implies endothermique (toujours le cas pour un réchauffement)
- le processus opposé (refroidissement de 100 à 25°C) conduit à une valeur exactement opposée ($-313,8 \text{ kJ}$), (exothermique)

Différence entre réchauffement monobare et isochore (Q_p/C_p vs. Q_v/C_v)

- Sous pression constante : le réchauffement s'accompagne d'une expansion thermique donc un travail du système. Une partie de Q_p est transformée en travail
- A volume constant le travail du système est nul. Toute la chaleur Q_v est utilisée pour augmenter la température.
- Pour obtenir la même température finale il faut que $Q_p > Q_v$ et donc $C_p > C_v$
- De même pour un refroidissement, $Q_p < Q_v < 0$ et donc $C_p > C_v$
- Pour un gaz parfait on montre que : $C_p - C_v = nR$



Démonstration de $C_p - C_v = nR$ (Relation de Mayer)

- Pour un gaz parfait, U ne dépend que de T , donc pour un même réchauffement (ΔT identique) :

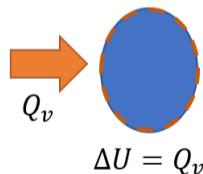
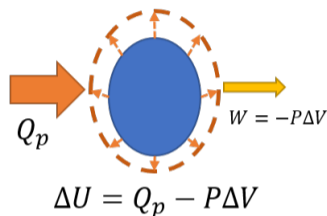
$$Q_p - P\Delta V = Q_v$$

avec

- ▶ $Q_p = C_p(T_f - T_i)$
 - ▶ $P\Delta V = PV_f - PV_i = nRT_f - nRT_i$
 - ▶ $Q_v = C_v(T_f - T_i)$
- Après substitution dans l'équation précédente et réarrangement :

$$C_p - C_v = nR \quad \text{ou} \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

- Il est important de comprendre cette démonstration... mais il ne vous sera pas demandé de la refaire 😊



Capacité calorifique d'un mélange

- Pour un mélange de corps purs on peut considérer généralement que

$$C \approx \sum_i n_i C_i = \sum_i m_i c_i$$

- Valable si peu d'interactions entre constituants (mélanges 'idéaux')



Enthalpie de changement d'état d'un corps pur (*chaleur latente*)

- Les changements d'état considérés ici sont la **fusion**, la **sublimation**, la **vaporisation**
- Et leurs inverses : **solidification**, **condensation gaz-solide** et **condensation gaz-liquide** (ou liquéfaction).
- A une pression P donnée le changement d'état d'un corps pur a lieu à une température définie (ex : H_2O pure sous 1 atm : fusion à 0°C , vaporisation à 100°C .)
- La transition s'accompagne d'un échange de chaleur (endo ou exothermique) appelé **enthalpie de changement d'état**
- Notations : $\Delta_{fus}H$, $\Delta_{sub}H$, $\Delta_{vap}H$



Enthalpie de changement d'état : remarques de terminologie

- Ces enthalpies sont parfois appelées *chaleur latentes* de changement de phase et notées L_{fus} , L_{sub} , L_{vap} , ...
- "Latente" vient du fait que de la chaleur est transférée mais que la température ne change pas !
- Il n'y a pas d'indice standard pour la solidification et les condensations, mais en raison du 1er principe :
 - ▶ solidification : $\Delta H = -\Delta_{fus}H < 0$
 - ▶ condensation gaz-solide : $\Delta H = -\Delta_{sub}H < 0$
 - ▶ condensation gaz-liquide : $\Delta H = -\Delta_{vap}H < 0$
- D'autres transitions existent (entre phases solides par exemple), et on peut utiliser l'indice générique trs : $\Delta_{trs}H$



Valeurs types

Table – Enthalpies de changement d'état de quelques composés (sous 1 atm sauf si précision contraire)

	T_{fus} °C	$\Delta_{fus}H$ Jg ⁻¹	$\Delta_{fus}H$ kJmol ⁻¹	T_{vap} °C	$\Delta_{vap}H$ Jg ⁻¹	$\Delta_{vap}H$ kJmol ⁻¹
Éthanol	-114	108,00	4,86	78,30	855	38,48
Ammoniac	-77,74	332,17	5,65	-33,34	1369	23,27
Hélium	-	-	-	-268,93	21	0,08
Dihydrogène	-259	58,0	0,17	-253	455,	1,37
Plomb	327,5	23,0	4,77	1750	871	180,47
Diazote	-210	25,7	0,72	-196	200	5,60
Réfrigérant R134a	-101		-	-26,6	215,9	22,02
Toluène	-93	72,1	6,64	110,60	351	32,34
Eau	0	334	6,01	100,00	2264,76	40,77
Dioxyde de carbone	-78,5(*)	184,0(*)	8,10(*)	-56,70(**)	574(**)	25,26(**)

(*)sublimation , (**) sous 5,1 atm

Exemple numérique

fusion et vaporisation de 20 g de H_2O sous 1 atm

On donne : $\Delta_{fus}H = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_{vap}H = 40,77 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $n_{\text{H}_2\text{O}} = 20/18 = 1,11 \text{ mol}$
- $Q_{fus} = n \times \Delta_{fus}H = 1,11 \times 6,01 = 6,67 \text{ kJ}$
- $Q_{vap} = n \times \Delta_{vap}H = 1,11 \times 40,77 = 45,33 \text{ kJ}$

attention à la compatibilité des unités !

- chaleur molaire (kJ mol^{-1}) : multiplier par le nombre de mol
- chaleur massique (J g^{-1} , kJ kg^{-1}) : multiplier par la masse dans les unités appropriées (g ou kg)
- attention : J et kJ sont utilisés

Réaction chimique : avancement et tableau d'avancement (1/3)

- Les capacités thermiques (C) et les enthalpies de changement d'état $\Delta_{trs}H$ s'expriment simplement en fonction de la quantité de matière (grandeurs massiques ou molaires)
- La 'quantité de réaction' s'exprime par l'**avancement de réaction** ξ (ksi).

Définition de l'avancement

Pour un réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$, l'avancement ξ ('ksi') est défini par :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

où ν_i sont les coefficients stoechiométriques algébriques (signe $-$ pour les réactifs, $+$ pour les produits) ; et n_i^0 et n_i sont les nombres de mole de A_i initiaux et au temps t .

Remarques

- ξ s'exprime en mol : **c'est 'le nombre de mol de réactions' qui se sont produites**
- ξ a une valeur unique au temps t , quel que soit le réactif ou le produit A_i choisi
- $\xi > 0$ (resp. < 0) si la réaction s'est produite dans le sens direct (resp. indirect)

Réaction chimique : avancement et tableau d'avancement (2/3)

Exemple

Pour la synthèse de l'ammoniac $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$:

$$\xi = \frac{n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^0}{-1} = \frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}^0}{-3} = \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}^0}{2}$$

Remarques

- La valeur de ξ dépend de la définition formelle de la réaction ! En l'écrivant $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$, l'avancement est multiplié par deux pour les mêmes quantités de NH_3 consommées ou produites !
- le nombre de mol d'un produit ou réactif à un avancement ξ est donné par $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$
- le réactif limitant dans un sens donné est celui pour lequel ratio $n_i^0 / |\nu_i|$ est minimal

Réaction chimique : avancement et tableau d'avancement (3/3)

- Un **tableau d'avancement** permet de déterminer de manière systématique les quantités de matière relatives à une réaction.
- Exemple de la synthèse l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

	N_2	H_2	NH_3	$\sum \text{gaz}$
initial ($\xi_0 = 0$)	1	5	0	6
avancement ξ	$1 - \xi$	$5 - 3\xi$	2ξ	$6 - 2\xi$
final $\xi_{eq} = 0,5 \text{ mol}$	0,5	3,5	1	5

- Le réactif limitant est N_2 ($n_i^0 / |\nu_i|$: $1 / |-1| < 5 / |-3|$)
- L'avancement maximum est $\xi_{max} = 1 / |-1| = 1 \text{ mol}$
- Des réactions peuvent être limitées et $\xi_{eq} < \xi_{max}$ (c'est le cas ici $\xi_{eq} = 0,5 \text{ mol}$)

Chaleur de réaction, grandeur standard de réaction

Définitions

- La chaleur de réaction est la quantité de chaleur Q échangée pour $\xi = 1$ mol
- Son unité SI est le J mol^{-1} (couramment : kJ mol^{-1})
- **Énergie interne de réaction** : $\Delta_r U = Q_v / \xi$
- **Enthalpie de réaction** : $\Delta_r H = Q_p / \xi$
- Un **état de standard** (ou état de référence) est défini par une pression de référence P° (en général $P^\circ = 1$ bar) et une température T (par exemple 298 K), [*avec éventuellement d'autres paramètres : pH, force ionique...*]
- Une **grandeur de standard de réaction** $\Delta_r X^\circ$ est la grandeur de réaction $\Delta_r X$ pour laquelle tous les constituants sont dans leur état standard.

Exemple

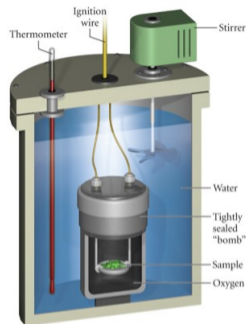
- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$: tous les réactifs et produits sont à la même température, sous $P^\circ = 1$ bar, et l'avancement de la réaction est 1 mol.

Exemple numérique : combustion

Energie interne de combustion $\Delta_c U$

La chaleur de combustion de 5,0 g de glucose en excès d'oxygène dans une bombe calorimétrique ($V = \text{cte}$) est $Q_V = -77,9 \text{ kJ}$.

- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + 6 \text{O}_2 (\text{g}) = 6 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- L'oxygène est en excès donc la réaction est complète
- $\xi = n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 = 5,0 / M_m (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 2,78 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- $\Delta_c U = Q_V / \xi = -77,9 / 2,78 \times 10^{-2} = -2802 \text{ kJ mol}^{-1}$

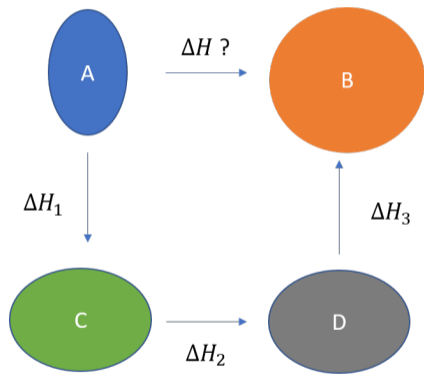
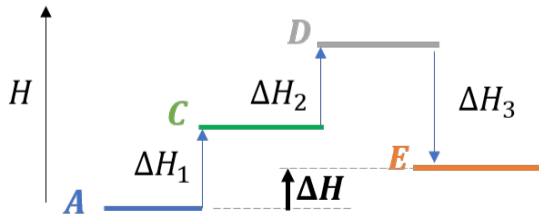


Remarques

- Noter le signe négatif de Q_V ; l'utilisation de l'indice 'c' pour combustion
- Dans ce cas particulier, $\Delta \nu_{\text{gaz}} = 6 - 6 = 0$. Sous pression constante $\Delta V \approx 0$.
- Donc (cf. slide#32) : $\Delta_c H^0 \approx \Delta_c U = -2802 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Mêmes méthodes pour la détermination de l'énergie des aliments

Cycles Thermochimiques

- Il est possible de calculer des chaleurs de réactions même lorsqu'on ne peut pas les mesurer car H et U sont des **fonctions d'état**
- Il faut imaginer une suite d'étapes dont on sait calculer ΔU ou ΔH , c-à-d établir un **cycle thermodynamique**
- ici : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$



Détermination de $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de combustion

Enthalpie standard de combustion $\Delta_c H^\circ$

Quantité de chaleur dégagée quand une mol du composé est brûlée complètement dans l'oxygène dans des conditions standard, les produits étant formés dans l'état standard (en général $P^\circ = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$).

Remarques

- Elles sont déterminées à partir d'expériences de calorimétrie (cf. slide#49)
- États standards : 298 K, 1 bar : $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$, $\text{CO}_2 (\text{g})$, $\text{N}_2 (\text{g})$, etc...
- par définition : $\Delta_c H^\circ(\text{O}_2 (\text{g})) = \Delta_c H^\circ(\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = \Delta_c H^\circ(\text{N}_2 (\text{g})) = 0$

Exemple : phenylalanine (298 K, 1 bar)

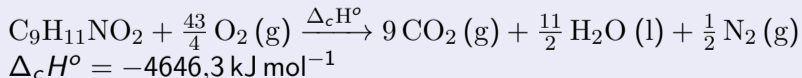


Table – Enthalpies Standard de Combustion (; 298 K ; 1 bar)

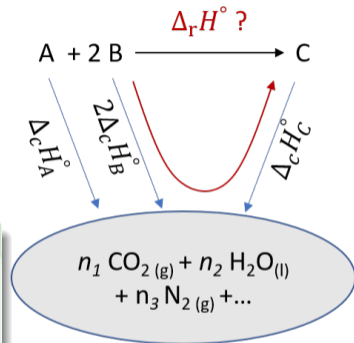
Composé	$\Delta_c H^\circ$ /kJ mol ⁻¹
C (gr)	-393,5
H ₂ (g)	-285,8
Mg	-601,6
S (s)	-296,8
CO (g)	-283,0
CH ₄ (g)	-890,8
C ₂ H ₂ (g)	-1301,1
C ₂ H ₅ OH (l)	-1366,8
CH ₃ OH (l)	-726,1
C ₈ H ₁₈ (l) (isooctane)	-5461,0

Cycle et calcul

- Les réactifs et les produits d'une réaction peuvent être facilement connectés à leurs produits de combustion.
- $\Delta_r H^\circ = \Delta_c H_A^\circ + 2\Delta_c H_B^\circ - \Delta_c H_C^\circ$
- Inutile d'équilibrer les réactions de combustion : la stœchiométrie de la réaction cible est suffisante.

Généralisation

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| \Delta_c H^\circ(i) - \sum_{\text{prods.}} |\nu_i| \Delta_c H^\circ(i)$$



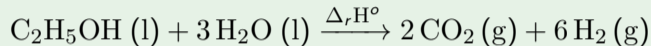
Remarques

- application souvent limitée aux composés organiques
- Ne pas oublier les coefficients stœchiométriques, attention aux signes, s'aider systématiquement d'un cycle !

Exemple numérique

réformage du bio-éthanol en phase aqueuse

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



On donne les enthalpies standard de combustion :

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}) = -1368,0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_c H^\circ(\text{H}_2 \text{(g)}) = -286,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 6 \times \Delta_c H^\circ(\text{H}_2) \\ &= -1368,0 - 6 \times -286,0 \\ &= +348,0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction est **endothermique** : la production d'hydrogène par cette voie bio-sourcée nécessite (beaucoup...) d'énergie ☹

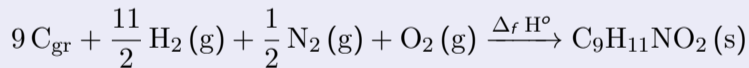
Détermination de $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$

Enthalpie de la réaction de formation du composé à partir des éléments dans leur état standard

Remarques

- États standards : 298 K, 1 bar : $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}(\text{gr})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{Fe}(\text{s})$ etc...
- par définition : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{\text{gr}}) = \dots = 0$
- Ces réactions de formation sont généralement fictives ! par exemple pour la phénylalanine :



- Cette réaction n'est pas réalisable, mais il est possible d'en calculer l'enthalpie $\Delta_f H^\circ$ à partir des enthalpies de combustion*
- $\Delta_f H^\circ$ peut ensuite être utilisée pour le calculs d'enthalpies d'autres réactions ☺

* Exercice : montrer avec les données précédentes que $\Delta_f H^\circ = -467 \text{ kJ mol}^{-1}$

Valeurs types

Table – Enthalpies Standard de Formation ($\Delta_f H^\circ$ / kJ mol⁻¹ ; 298 K ; 1 bar)

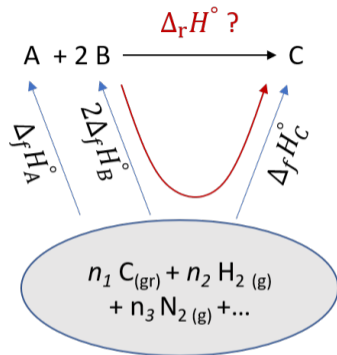
composé	$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol ⁻¹	composé	$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol ⁻¹	composé	$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol ⁻¹
CO ₂ (g)	-393,52	C ₂ H ₄ (g)	52,49	O (g)	249,28
CO (g)	-110,58	C ₃ H ₆ (g)	20,42	O ₂ (g)	0
NO (g)	90,32	C ₂ H ₂ (g)	226,81	O ₃ (g)	142,12
NH ₃ (g)	-45,91	C ₆ H ₆ (g)	82,96	C (gr)	0
CH ₄ (g)	-74,9	H ₂ (g)	0	C (diamant)	1,92
C ₂ H ₆ (g)	-84,7	H (g)	218,06	H ₂ O (l)	-285,1
C ₃ H ₈ (g)	-103,88	N ₂ (g)	0	H ₂ O (g)	-241,8
C ₄ H ₁₀ (g)	-124,78	N (g)	472,96	HF (l)	-299,8
C ₈ H ₁₈ (g)	-208,52			HF (g)	-271,1
				HCl(g)	-92,31

Cycle et calcul avec $\Delta_f H^\circ$: loi de Hess

- Les réactifs et produits d'une réaction peuvent être facilement connectés aux éléments dans leurs états standard
- $\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H_A^\circ - 2\Delta_f H_B^\circ + \Delta_f H_C^\circ$
- NB : inutile d'équilibrer les réactions de formation

Généralisation : Loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{prods.}} |\nu_i| \Delta_f H^\circ(i) - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| \Delta_f H^\circ(i) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$$



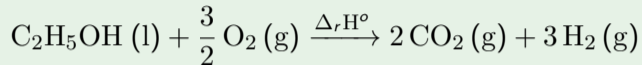
Remarques

- **Loi d'application générale** : des bases de données répertorient les $\Delta_f H^\circ$ de TRÈS nombreux composés (NIST webbook, JANAF/Codata,...)
- Ne pas oublier les coefficients stœchiométriques, attention aux signes, s'aider systématiquement d'un cycle !

Exemple numérique

oxydation partielle du bio-éthanol en phase aqueuse

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



On donne les enthalpies standard de formation :

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} l) = -276,0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2 g) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &= 2 \times -393,5 - (-276,0) \\ &= -511,0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La réaction est **exothermique** : la production d'hydrogène par cette voie produit de l'énergie (co-génération ☺) mais les rendements en H_2 sont deux fois plus faibles que pour le vaporéformage ☹...

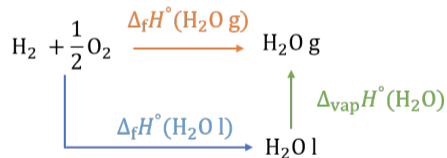
Remarques diverses... mais importantes !

- Par définition, les enthalpies de combustion du C_{gr} et de H₂ sont également les enthalpies de formation de H₂O l et de CO₂ g :

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_{\text{gr}}) \equiv \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2 \text{ g}) \quad \text{et} \quad \Delta_c H^\circ(\text{H}_2 \text{ g}) \equiv \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O l})$$

- Attention à l'état physique des constituants :

- $\Delta_f H(\text{H}_2\text{O g}) = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O l}) + \Delta_{\text{vap}} H_{298}^\circ$
- $\Delta_f H(\text{H}_2\text{O l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta_f H(\text{H}_2\text{O g}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$



- Les enthalpies de réaction dépendent aussi de la température T et de la pression P , mais de manière limitée ☺

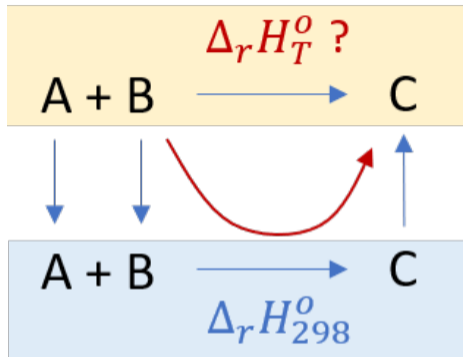
Influence de T : Loi de Kirchhoff et approximation d'Ellingham

- Le calcul de $\Delta_r H_T$ connaissant $\Delta_r H_{298}$ s'établit facilement par un cycle.

- Il conduit à la *Loi de Kirchhoff*

$$\begin{aligned}\Delta_r H_T &= \Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_{p,m} dT \\ &\approx \Delta_r H_{298} + \Delta_r C_{p,m} \times (T - 298)\end{aligned}$$

- où $\Delta_r C_{p,m}$ = différence des capacités thermiques des produits et des réactifs, généralement petite !



Approximation d'Ellingham

- En posant $\Delta_r C_{p,m} \approx 0 \implies \Delta_r H_T^0 \approx \Delta_r H_{298}^0$
- Cette approximation revient à considérer que $\Delta_r H^0$ est indépendante de la température
- Généralement valable sur de larges gammes de températures,
- /!\ uniquement si aucun changement d'état entre 298 K et T /!\

Estimation avec les énergies de liaison

Energies de liaison (définition de l'IUPAC)

- Énergie de liaison = valeur moyenne de l'énergie de dissociation en phase gaz de toutes les liaisons du même type au sein de la même espèce.

Exemple : énergie de liaison C-H dans CH₄

- Réaction de dissociation (atomisation) : $\text{CH}_4 \text{ g} \xrightarrow{\Delta H^\circ} \text{C g} + 4 \text{ H g}, 1662 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Énergie de liaison C-H : $E^\circ(\text{C-H}) = \frac{1}{4} \Delta H^\circ$

Energies moyennes de liaison

- les énergies de liaison d'un type donné (par exemple C-H) sont proches dans différents composés et sont moyennées
- elles peuvent être utilisées pour *estimer* une énergie de réaction

Valeurs types

Table – Énergies moyennes de liaison (kJ mol^{-1})

H–H	432	N–H	391	I–I	149	C = C	614
H–F	565	N–N	160	I–Cl	208	C \equiv C	839
H–Cl	427	N–F	272	I–Br	175	O = O	495
C–H	413	O–H	467	S–Cl	253	N = N	418
C–C	347	O–O	146	S–Br	218	N \equiv N	941
C–N	305	O–F	190	S–S	266	C \equiv N	891
C–O	358	O–Cl	203	Si–Si	340	C = N	615
C–F	485	O–I	234	Si–C	360	N = O	607
C–Cl	339	Si–H	393			C = O*	735
C–S	259	F–Br	237			C \equiv O	1072

* $E(\text{C}=\text{O})$ dans CO_2 : 799 kJ mol^{-1}

Cycle et calcul

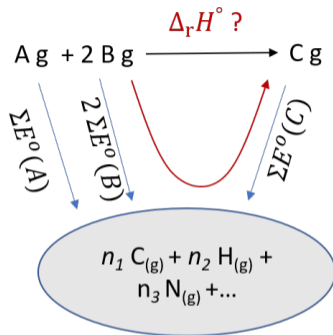
- Les réactifs et produits d'une réaction **en phase gaz** peuvent être facilement connectés aux éléments gazeux
- $\Delta_r H^\circ = \sum_A E^\circ + 2 \sum_B E^\circ - \sum_C E^\circ$
- NB : inutile d'équilibrer les réactions d'atomisation

Généralisation

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| (\sum E^\circ) - \sum_{\text{produits}} |\nu_i| (\sum E^\circ)$$

Remarques

- **ATTENTION** : d'autres ressources/ouvrages peuvent utiliser une autre convention : $E^\circ =$ énergie de *formation* de liaison. Dans ce cas $E^\circ < 0$, les flèches/signes sont inversés (ex. $E^\circ(\text{C-H}) = -413 \text{ kJ mol}^{-1}$)...
- Ne pas oublier les coefficients stœchiométriques, attention aux signes, s'aider systématiquement d'un cycle !



Exemple numérique

Synthèse de l'ammoniac

- Estimer l'enthalpie standard de la réaction : $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta_r H^\circ} 2\text{NH}_3(\text{g})$ en utilisant les énergies de liaison (p.62) et comparer avec la valeur donnée par l'enthalpie de formation de NH_3 (p.56).

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= E^\circ(\text{N} \equiv \text{N}) + 3 \times E^\circ(\text{H}-\text{H}) - 6 \times E^\circ(\text{N}-\text{H}) \\ &= 941 + 3 \times 432 - 6 \times 391,0 = -109 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- L'enthalpie standard de formation de NH_3 est $-45,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Compte-tenu de la stoechiométrie : $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -91,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- La valeur obtenue par les énergies de liaison est donc approximative !
- La synthèse de l'ammoniac est un procédé industriel majeur : consommation de 2% de l'énergie mondiale, contribution à l'alimentation de 50% de la population mondiale...

Bases de données thermodynamiques

● Généraliste

- ▶ WebBook de Chimie NIST :
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>
→ 7000 composés, 8000 réactions

● Géochimie

- ▶ Thermoddem : <https://thermoddem.brgm.fr/>
→ gaz, espèces en solution aqueuse, minéraux, ...

● Biologie

- ▶ Ces BdD contiennent des données liées aux équilibres des réactions :
- ▶ Enthalpies libres $\Delta_r G^\circ$, constantes d'équilibre K , ...
- ▶ ... qui font l'objet de la suite du cours !

Exercice

Trouver $\Delta_f H^\circ$ et $C_{p,m}$ pour le monoxyde de carbone (CO) dans le WebBook NIST.

NIST National Institute of Standards and Technology U.S. Department of Commerce WebBook de Chimie NIST, SRD 69

Recherche ▼ Données NIST ▼ À propos ▼

WebBook de Chimie NIST

Base de données standard de référence NIST numéro 69

DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D393>

Aller voir: [Options de recherche](#), [Modèles et outils](#), [Documentation](#), [Notes](#)

▶ Crédits

Le NIST se réserve le droit à l'avenir de facturer l'accès à cette base de données.

Options de recherche

Recherches générales	Recherches basées sur les propriétés physiques
<ul style="list-style-type: none">• Formule• Nom• Identificateur IUPAC• Numéro d'enregistrement de CAS• Réaction• Auteur• Structure	<ul style="list-style-type: none">• Propriétés d'énergétique d'ion• Énergies vibrationnelles et électroniques• Poids moléculaire

Modèles et outils

- Propriétés thermophysiques des systèmes fluides Données à haut degré de précision pour un groupe choisi de fluides.
- Estimations basées sur l'additivité de groupe Evaluation des propriétés thermo-dynamiques de phase gazeuse basées sur une structure soumise.

Documentation

- Questions fréquemment posées
- Historique des versions
- Le guide du WebBook de Chimie NIST Un guide pour le site et les données qu'il fournit.
- Thermochimie d'ions en phase gazeuse Une explication détaillée des données d'ions en phase gazeuse

Bases de données thermodynamiques

<https://webbook.nist.gov/chemistry/> > Options de recherche > formule [CO] > other data available > gas phase thermochemistry data

Gas phase thermochemistry data

Go Top, Top, References, Notes

Data compilation copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the U.S.A. All rights reserved.

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	-110.53 ± 0.17	kJ/mol	Review	Cox, Wagman, et al., 1989	CODATA Review value
$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}$	-110.53	kJ/mol	Review	Chase, 1998	Data last reviewed in September, 1965

$\Delta_f H^\circ$

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$S^\circ_{\text{gas}, 298.15 \text{ K}}$	197.660 ± 0.004	J/mol*K	Review	Cox, Wagman, et al., 1989	CODATA Review value
$S^\circ_{\text{gas}, 298.15 \text{ K}}$	197.66	J/mol*K	Review	Chase, 1998	Data last reviewed in September, 1965

Gas Phase Heat Capacity (Shomate Equation)

$$C_{p,m} = f(T)$$

$$H^\circ - H^\circ_{298.15} = A't + B't^2/2 + C't^3/3 + D't^4/4 - E/t + F - H$$

$$\Delta H_{298 \rightarrow T} = f(T)$$

$$S^\circ = A' \ln(t) + B't + C't^2/2 + D't^3/3 - E/(2t^2) + G$$

C_p = heat capacity (J/mol*K)
 H° = standard enthalpy (kJ/mol)
 S° = standard entropy (J/mol*K)
 t = temperature (K) / 1000.

[View plot](#) Requires a JavaScript / HTML 5 canvas capable browser.

[View table.](#)

Temperature (K)	298. - 1300.	1300. - 6000.
A	25.56759	35.15070
B	6.096130	1.300095
C	4.054656	-0.205921
D	-2.671301	0.013550
E	0.131021	-3.282780
F	-118.0089	-127.8375
G	227.3665	231.7120
H	-110.5271	-110.5271
Reference	Chase, 1998	Chase, 1998
Comment	Data last reviewed in September, 1965	Data last reviewed in September, 1965

Carbon monoxide X Thermodynamics X Enzyme Thermodyne X Er

https://webbook.nist.gov/cgi

Temperature (K)	C_p (J/mol*K)	S° (J/mol*K)	$-(G^\circ - H^\circ_{298.15})/T$ (J/mol*K)	$H^\circ - H^\circ_{298.15}$ (kJ/mol)
298.	29.15	197.6	197.7	-0.00
300.	29.15	197.8	197.7	0.06
400.	29.30	206.2	198.8	2.97
500.	29.82	212.8	201.0	5.93
600.	30.47	218.3	203.4	8.94
700.	31.17	223.1	205.9	12.03
800.	31.88	227.3	208.3	15.18
900.	32.55	231.1	210.6	18.40
1000.	33.18	234.5	212.8	21.69
1100.	33.73	237.7	215.0	25.03
1200.	34.20	240.7	217.0	28.43
1300.	34.55	243.4	218.9	31.87

$C_{p,m}(T)$ $\Delta H_{298 \rightarrow T}$

S°, G° : voir suite du cours !

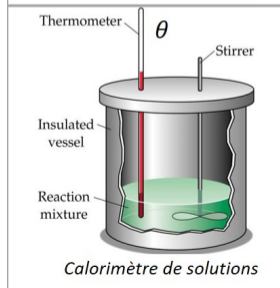
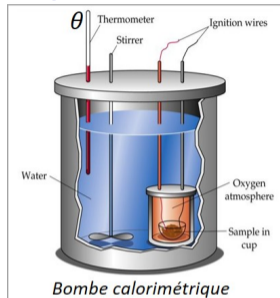
Principes de la calorimétrie : cas des calorimètre adiabatiques

- Un **calorimètre** est un appareil destiné à mesurer les échanges de chaleur
- Un calorimètre **adiabatique** est thermiquement isolé
- La transformation étudiée (réaction) élève ou diminue la température θ du calorimètre
- Le bilan des échanges de chaleurs (incluant le calorimètre) est nul.

$$\sum Q_i = 0 \implies Q_{rxn} = -C(\theta_f - \theta_i)$$

avec $C = m_{eau}c_{eau} + C_{cal}$ où C_{cal} est la capacité thermique du calorimètre

- on utilise souvent la *masse en eau* m' du calorimètre pour les calculs : $C = (m_{eau} + m') \times c_{eau}$
- bombe calorimétrique ($V = Cte$) : $Q_{rxn} = Q_v = \Delta U$
- calorimètre de solutions ($P_{ext} = Cte$) : $Q_{rxn} = Q_p = \Delta H$

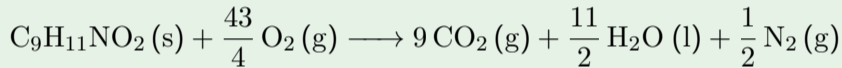


Principes de la calorimétrie : Exemple numérique

Combustion de la phénylalanine

La combustion de 1,0 g de phénylalanine $C_6H_{11}NO_2$ à $25^\circ C$ dans une bombe calorimétrique provoque une augmentation de température de $3,04^\circ C$. Calculer $\Delta_c U$ puis $\Delta_c H$.

Données : $M_m = 165,19 \text{ g mol}^{-1}$; $m_{eau} = 2,0 \text{ kg}$, masse en eau du calorimètre : $m' = 212 \text{ g}$; $c_{eau} = 4,185 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$; équation de combustion :



Solution

- $Q_v = -(m_{eau} + m')c_{eau}\Delta\theta = -2212,0 \times 4,185 \times 3,04 = -28\,129 \text{ J}$
- $\Delta_c U = Q_v/\xi = Q_v/n^\circ = Q_v/(m^\circ/M_m) = -28\,129/(1,0/165,19) = -4,647 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1} = -4647 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta\nu_{gaz}RT$ avec $\Delta\nu_{gaz} = 9 + 1/2 - 43/4 = -1,25$
- $\Delta_c H = -4647 - 1,25 \times 8,314 \times 298 \times 10^{-3} = -4650 \text{ kJ mol}^{-1}$

Processus spontané et sens d'évolution d'un système

- La chute d'un objet est un **processus spontané** : l'objet tombe à condition d'être lâché... et ne remontera pas spontanément !
- NB : s'il n'est pas lâché, l'objet ne tombe pas.
- **la spontanéité indique uniquement si le processus est possible ou pas, mais n'indique pas si le processus se réalisera effectivement !**
- Ici la direction du processus spontané est intuitive : le sens d'évolution du système est le sens de la diminution de son énergie potentielle.
- Le sens d'évolution spontanée d'un système chimique est prévisible... mais pas uniquement par son énergie.



Spontanéité d'une réaction = augmentation du quotient de réaction

- Une réaction est spontanée si, **partant de conditions données** ($(T, P, \{n_i\})$) et **en l'absence de limitations cinétiques**, la réaction se déroule **dans le sens direct** ($\xi > 0$).
- Formulation équivalente : Une réaction est spontanée si (...) son **quotient de réaction Q_r augmente**

Quotient de réaction

Le quotient de réaction Q_r d'une réaction $\sum_i \nu_i A_i$ est défini par :

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

où a_i est l'**activité** du composé A_i .

Exemple : réaction $A + 3B = 2C + D$

$$Q_r = a(A)^{-1} a(B)^{-3} a(C)^2 a(D) = \frac{a(C)^2 a(D)}{a(A) a(B)^3} \approx \frac{\text{''activité des produits''}}{\text{''activité des réactifs''}}$$

Notion d'activité

Activité

L'**activité** a_i d'une espèce chimique i est une grandeur sans dimension qui détermine une "**concentration effective**" du composé i dans une phase donnée. Elle est proportionnelle au rapport d'une variable de composition X_i à une composition de référence X_{ref} :

$$a_i = \gamma_i \frac{X_i}{X_{ref}}$$

Dans les systèmes idéaux le coefficient d'activité $\gamma_i = 1$ et si A_i :

- est en solution : $a_i = x_i$, la fraction molaire de i
- est un solide pur ou un liquide pur ou un solvant : $a_i = 1$ car $x_i \approx 1$
- est en phase gaz : $a_i = P_i/P^\circ$, avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- est en solution aqueuse diluée, on utilise généralement :

$$a_i = [A_i]/C^\circ, \quad \text{avec} \quad C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

Exemple : dissolution de NaCl s dans l'eau

- Un solide ou un liquide pur ou un solvant a une activité constante = 1.
- Les ions ont une activité proportionnelle à leur concentration

Sel ajouté:	0 g	100 g	200 g	360 g	400 g	500 g
[Na ⁺] / mol L ⁻¹	0	1,7	3,4	6,2	6,2	6,2
m(NaCl) / g	0	0	0	0	40	140
$a(\text{H}_2\text{O})$	1	1	1	1	1	1
$a(\text{Na}^+), a(\text{Cl}^-)$	0	1,7	3,4	6,2	6,2	6,2
$a(\text{NaCl s})$	-	-	-	-	1	1

- NB : L'activité des ions dissous est en fait différente car ce système est **non idéal**, $\gamma_i \neq 1$

Activité d'un gaz : pression partielle

Fraction molaire et pression partielle.

La fraction molaire x_i d'un constituant dans un mélange est définie par :

$$x_i = n_i / \sum_i n_i = n_i / n_T$$

La pression partielle P_i d'un gaz est la pression qu'il exercerait s'il occupait seul le même volume, à la même température. Pour un gaz parfait :

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{n_T} n_T \frac{RT}{V} = x_i P$$

P_i est proportionnelle à la concentration C_i du gaz : $P_i = n_i RT / V = C_i RT$

Relations de fermeture

$$\sum_i x_i = \sum_i (n_i / n_T) = \left(\sum_i n_i \right) / n_T = 1 \qquad \sum_i P_i = \sum_i x_i P = P$$

Exemple

Glace et eau sous une atmosphère d'air

Les pourcentages molaires de l'air en équilibre avec de l'eau solide et liquide à 0°C sont : 78% de N₂, 21% de O₂, 0,6% de H₂O et 0,04% de CO₂.

Activité des phases condensées :

$a_{\text{H}_2\text{O}_s} = 1$ (solide) ; $a_{\text{H}_2\text{O}_l} = 1$ (liquide pur) ;

Activité des constituants de la phase gaz :

$a_{\text{N}_2g} = 0,78$; $a_{\text{O}_2g} = 0,21$; $a_{\text{H}_2\text{O}_g} = 6 \times 10^{-3}$; $a_{\text{CO}_2} = 4 \times 10^{-4}$.



Exemples de quotients de réaction et ordres de grandeur

Réaction de boudouard : $\text{C}_{\text{gr}} + \text{CO}_2\text{g} \longrightarrow 2\text{COg}$

$$Q_r = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}_{\text{gr}}} a_{\text{CO}_2}} = \frac{(P_{\text{CO}}/P^\circ)^2}{1 \times (P_{\text{CO}_2}/P^\circ)} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \times \frac{1}{P^\circ}$$

Hydrolyse d'un ester en phase aqueuse : $\text{R}_1\text{COOR}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{R}_1\text{COOH} + \text{R}_2\text{OH}$

$$Q_r = \frac{a_{\text{R}_1\text{COOH}} \times a_{\text{R}_2\text{OH}}}{a_{\text{R}_1\text{COOR}_2} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{([\text{R}_1\text{COOH}]/C_0) \times ([\text{R}_2\text{OH}]/C_0)}{([\text{R}_1\text{COOR}_2]/C_0) \times 1} = \frac{[\text{R}_1\text{COOH}] \times [\text{R}_2\text{OH}]}{[\text{R}_1\text{COOR}_2]} \frac{1}{C_0}$$

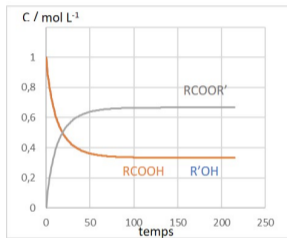
interprétation des valeurs du quotient de réaction

Q_r est une mesure des quantités relatives de produits et de réactifs présents dans le mélange réactionnel pour une réaction donnée, à un état donné du système.

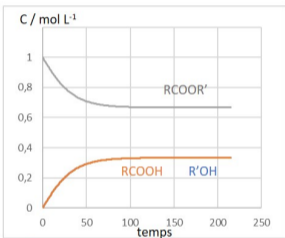
- $Q_r < 1 \times 10^{-3}$: il n'y a pratiquement pas de produits
- $1 \times 10^{-3} < Q_r < 1 \times 10^3$: il y a des produits et des réactifs en quantités significatives
- $Q_r > 1 \times 10^3$: il n'y a pratiquement pas de réactifs

Quotient de réaction et constante d'équilibre

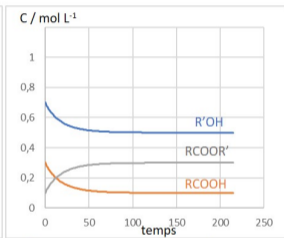
- L'expérience montre qu'en l'absence de limitations cinétiques, le quotient de réaction Q_r évolue toujours vers une valeur constante : **la constante d'équilibre K** .
- Exemple : estérification en solution aqueuse à 25°C : $\text{RCOOH} + \text{ROH} = \text{RCOOR} + \text{H}_2\text{O}$



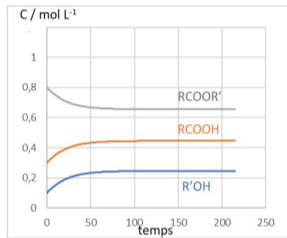
$$\begin{bmatrix} 1,0 \\ 1,0 \\ 0,0 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 0,333 \\ 0,333 \\ 0,667 \end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix} 0,0 \\ 0,0 \\ 1,0 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 0,333 \\ 0,333 \\ 0,667 \end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix} 0,3 \\ 0,7 \\ 0,1 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 0,10 \\ 0,50 \\ 0,30 \end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix} 0,3 \\ 0,1 \\ 0,8 \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 0,445 \\ 0,245 \\ 0,655 \end{bmatrix}$$

- Quelles que soient les concentrations initiales, la constante d'équilibre est $K = 6,0$.
- On constate expérimentalement que la constante d'équilibre ne dépend que de T .

Reformulation du critère de spontanéité

Critère de spontanéité

Une réaction est spontanée si le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre K :

$$Q_r < K$$

Exemple 1 : réaction en phase aqueuse $A + B = C$, $K = 5 \times 10^3$

- a) si $n_A = 1$ mol, $n_B = 1$ mol, $n_C = 0$ alors $Q_r = 0$, la réaction est spontanée. En l'absence de limitation cinétique elle ira dans le sens direct jusqu'à ce que $Q_r = K$
- b) si $n_A = 0,01$ mol, $n_B = 0,01$ mol, $n_C = 1$ mol alors $Q_r = 1 \times 10^4$, la réaction est non spontanée. Sans limitation, elle ira dans le sens indirect jusqu'à ce que $Q_r = K$

Remarques

- Dans le cas (a), la réaction serait spontanée même pour K très faible !
- Suivez l'alligator, $Q < K$: vers la droite, $Q > K$: vers la gauche, $Q = K$: endormi !

Constante d'équilibre : réaction favorisée, réaction complète, équilibrée....

Constante d'équilibre

La constante d'équilibre K d'une réaction $\sum_i \nu_i A_i$ est le quotient de réaction à l'équilibre :

$$K = Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

Réaction favorisée/défavorisée

- $K > 1$ la réaction est favorisée : à l'équilibre la quantité (activité) des produits est supérieure à celle des réactifs
- $K < 1$ la réaction est défavorisée

Réaction irréversible, réversible

- $K > 1 \times 10^3$ la réaction est très fortement favorisée ou **irréversible**
- $1 \times 10^{-3} < K < 1 \times 10^3$ la réaction est **équilibrée** ou **réversible**
- $K < 1 \times 10^{-3}$ la réaction est très fortement défavorisée dans le sens direct

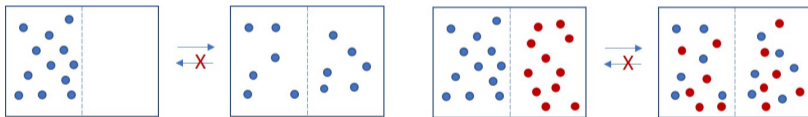
Le sens de transformation spontanée ne correspond pas toujours à une diminution d'énergie (1/2)

- **Exemple 1 : conduction de la chaleur (énergie constante).**



Le sens d'évolution spontanée est celui d'une "répartition maximale" de l'énergie d'agitation thermique (vibrations des atomes)

- **Exemple 2 : diffusion de la matière (énergie constante)**

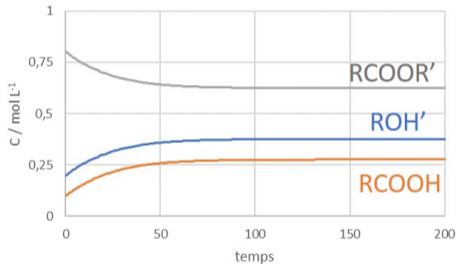
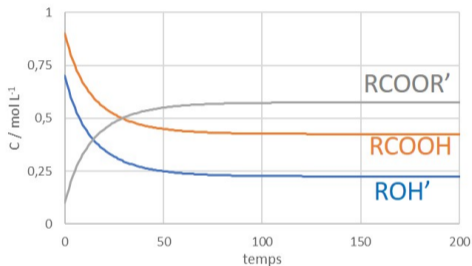


Le sens d'évolution spontanée est celui d'une "répartition maximale" des molécules dans le volume disponible

- Dans tous ces cas : **L'état final est l'état statistiquement le plus probable**

Le sens de transformation spontanée ne correspond pas toujours à une diminution d'énergie (2/2)

- **Exemple 3 : estérification (exothermique) / hydrolyse (endothermique).**



- Le sens d'évolution spontanée d'une réaction n'est pas systématiquement celui de la diminution d'énergie
- l'état final est celui de la "répartition la plus probable" de l'énergie et de la matière
- la constante d'équilibre résulte de cette répartition.

La fonction d'état entropie S

- Un état "macroscopique" d'un système est caractérisé par un nombre Ω de "configurations microscopiques" accessibles.
- La fonction d'état entropie S peut être définie par la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{avec} \quad k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

- un système isolé évolue spontanément vers l'état pour lequel Ω - donc S - est maximum !
- **Analogie** : un paquet de cartes tend "spontanément" à se mélanger, pas à s'ordonner...

Ordonné par couleur

et par valeur:

$$\Omega = 4! = 24 \text{ configurations}$$

$$S \propto \ln \Omega = 3,2$$

$$p = 4! / 52! \approx 10^{-67}$$



Non ordonné:

$$\Omega = 52! - 4! \approx 10^{68}$$

$$S \propto \ln \Omega = 156,4$$

$$p = (52! - 4!) / 52! \approx 1$$

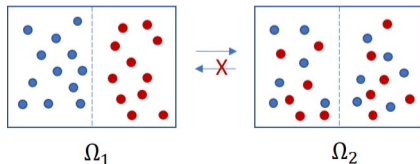


Entropie et désordre

- L'entropie S est souvent considérée comme une mesure "du désordre" du système
- Dans le cas des systèmes moléculaires le nombre d'objets (molécules, atomes, ...) considérés est très grand ($N_A = 6,22 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ... Ω l'est d'autant plus
- De même que pour le paquet de carte, Ω est d'autant plus grand que la configuration "type" est désordonnée
- En général - sauf à un changement de phase - un seul état 'macroscopique' i est stable, c-à-d que la probabilité de l'observer est telle que :

$$p_i = \Omega_i / \sum_j \Omega_j \approx 1$$

- Exemple :



$$\Omega_2 \gg \Omega_1 \implies S_2 > S_1 \implies p(2) = \frac{\Omega_2}{\Omega_1 + \Omega_2} \approx 1$$

Reformulation du critère de spontanéité : second principe de la thermodynamique

Critère de spontanéité

La transformation d'un système **isolé** est spontanée/irréversible si son entropie augmente :

$$dS > 0 \quad \text{ou} \quad \Delta S > 0$$

Remarques importantes

- L'entropie a la dimension d'une énergie sur une température [unité SI : J K^{-1}]
- L'entropie est une grandeur non-conservative : pour un système isolé elle ne peut qu'augmenter car le système ne peut que se transformer/évoluer vers un état plus probable !
- L'entropie est une manifestation de la *flèche du temps* : une transformation irréversible/spontanée ne peut jamais spontanément revenir en arrière
- L'univers est un système isolé. Rudolf Clausius résumait ainsi les 2 premiers principes de la thermodynamique : "L'énergie de l'univers est constante, son entropie tends vers un maximum"

Entropie et Evolution d'un système fermé

- La création d'entropie totale peut être partitionnée entre le système et l'extérieur :

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{ext} \geq 0$$

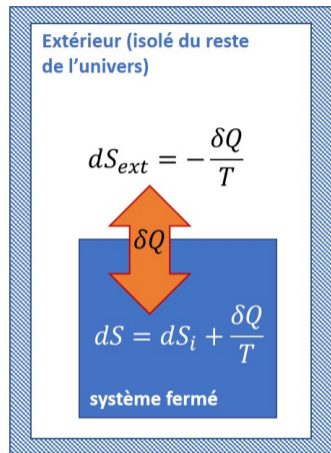
- Si l'extérieur n'est le siège d'aucune transformation, sa seule variation d'entropie est due à un **échange d'entropie avec le système**, résultant des échanges thermiques :

- ▶ pour le système : $dS_{ech} = +\delta Q/T$
- ▶ pour l'extérieur : $dS_{ext} = -dS_{ech} = -\delta Q/T$

- Si le système est siège d'une transformation irréversible, il y a une création d'entropie $dS_i \geq 0$, soit :

$$dS_{sys} = dS_i + dS_{ech} = dS_i + \frac{\delta Q}{T} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{et donc : } dS_{tot} = dS_i + dS_{ech} - dS_{ech} = dS_i \geq 0$$



$$dS_{tot} = dS + dS_{ext} = dS_i \geq 0$$

Re-formulation du second principe pour les systèmes isolés, adiabatiques ou fermés

Entropie d'un système fermé

(1) L'entropie S est une fonction d'état. Pour **une transformation réversible** elle est définie par :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

(2) L'entropie S d'un *système isolé ou adiabatique* est soit constante (absence de transformation ou transformation réversible), soit augmente (transformation irréversible) :

$$dS \geq 0$$

(3) la variation d'entropie dS d'un *système fermé* est égale (absence de transformation ou transformation réversible) ou supérieure à l'entropie échangée avec l'extérieur :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Interprétation du terme d'échange

- Un processus exothermique ($Q < 0$) diminue l'entropie du système et augmente celle de l'extérieur
- Un apport de chaleur ($Q > 0$) augmente l'entropie du système (et diminue celle de l'extérieur)
- La création d'entropie est soit nulle (processus réversible) soit positive (irréversible)
- La variation d'entropie du système peut donc augmenter... ou diminuer, même pour un processus irréversible !



Réversible: $\Delta S_i = 0$
 Endothermique: $\frac{Q_{rev}}{T} > 0$

$$\Delta S > 0$$

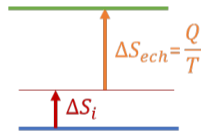
Ex: fusion H₂O à 0°C



Réversible: $\Delta S_i = 0$
 Exothermique: $\frac{Q_{rev}}{T} < 0$

$$\Delta S < 0$$

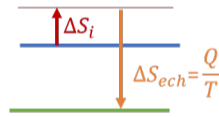
Ex: solidification H₂O à 0°C



Irréversible: $\Delta S_i > 0$
 Endothermique: $\frac{\Delta Q}{T} > 0$

$$\Delta S > 0$$

Ex: vaporisation H₂O à 110°C
 (surébullition)



Irréversible: $\Delta S_i > 0$
 Exothermique: $\frac{\Delta Q}{T} < 0$

$$\Delta S < 0$$

Ex: solidification de H₂O à -5°C
 (surfusion)

Variations d'entropie des processus simples

Principe de calcul pour une transformation A \longrightarrow B

(1) L'entropie S est une fonction d'état donc sa variation ΔS ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta S = S_B - S_A$$

(2) Pour un chemin réversible :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

(3) ΔS s'obtient donc par intégration de dS le long d'un chemin réversible :

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

Variations d'entropie avec la température

Variation d'entropie pour un réchauffement sous pression constante

En supposant un réchauffement ou refroidissement réversible, on a :

$$\delta Q_{rev} = \delta Q_p = dH = nC_{p,m}dT$$

$$\text{d'où : } dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = nC_{p,m} \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad : \Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} \frac{dT}{T}$$

En supposant $C_{p,m}$ constant entre T_1 et T_2 , il vient :

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

remarques :

- Si $C_{p,m}$ est fonction de T ($C_{p,m} = aT + BT^2 + \dots$) il faudrait intégrer $C_{p,m}/T = a + BT + \dots$
- A volume constant on a de même : $\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$
- $C > 0$: l'entropie d'une phase donnée augmente avec T

Variations d'entropie au cours d'un changement d'état

Entropie de changement d'état $\Delta_{trs}S$

- Un changement à toujours lieu à température constante T_{trs} et la chaleur Q_p est l'enthalpie de changement d'état $\Delta_{trs}H$. On a donc :

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}$$

- Pour les changements d'état endothermiques, l'entropie augmente :

$$\Delta_{fus}S = \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} > 0 \quad ; \quad \Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} > 0 \quad ; \quad \Delta_{sub}S = \frac{\Delta_{sub}H}{T_{sub}} > 0$$

- Inversement l'entropie de solidification ou de condensation gaz-liquide ou solide liquide est négative.
- De manière générale : $S_{solide} < S_{liquide} \ll S_{gaz}$: le désordre augmente du solide au gaz

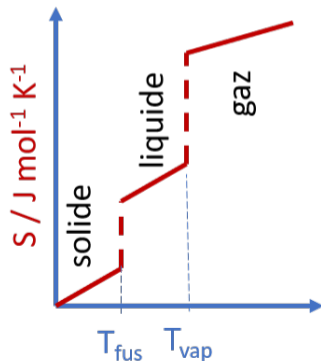
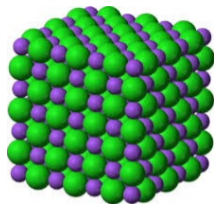
Troisième principe et entropie absolue d'un corps pur

Troisième principe de la thermodynamique

Un cristal parfait à 0 K est parfaitement ordonné ($\Omega = 1$) et son entropie est nulle :

$$S = k_B \ln \Omega = 0$$

- Le troisième principe permet de fixer une *origine* à l'échelle d'entropie
- L'entropie *absolue* d'un corps pur à la température T peut être déterminée en prenant en compte :
 - ▶ les termes de réchauffement : $\Delta S = \int_0^T (C_p/T) dT$
 - ▶ les termes de changement d'état : $\Delta_{trs} S = \Delta_{trs} H/T$
- On définit ainsi les **entropies molaires standards** des corps purs : S_m^o en général sous 1 bar à 298 K.



Valeurs types

Table – Entropies molaires standard $S_{m,298}^{\circ}$ / $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Composé	$S_{m,298}^{\circ}$	Composé	$S_{m,298}^{\circ}$
C gr	5,7	Fe s	27,3
H ₂ O l	70,0	H ₂ O g	189,0
SO ₂ g	248,2	SO ₃ g	256,8
CH ₄ g	186,3	C ₃ H ₈ g	270,0
O ₂ g	205,2	C ₆ H ₆ g	269,4
CO g	197,7	CO ₂ g	213,8

On remarque qu'en général : $S^{\circ}(\text{solide}) < S^{\circ}(\text{liquide}) < S^{\circ}(\text{gaz})$

Entropie de réaction

Entropie de réaction d'un système *idéal*.

L'entropie de réaction $\Delta_r S$ d'une réaction $\sum_i \nu_i A_i$ est donnée, en première approximation, par la différence des entropies absolues des produits et des réactifs *purs* :

$$\Delta_r S = \sum_{\text{produits}} |\nu_i| S_i - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| S_i = \sum \nu_i S_i$$

NB : cette expression repose sur le principe de l'état initial et final ($\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$) mais néglige l'entropie de mélange (> 0) des produits et des réactifs...

Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

L'entropie standard de réaction $\Delta_r S$ d'une réaction $\sum_i \nu_i A_i$ est définie à partir des entropies standard des produits et des réactifs :

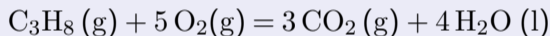
$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{produits}} |\nu_i| S_i^\circ - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| S_i^\circ = \sum \nu_i S_i^\circ$$

Exemple numérique

Combustion du propane

Déterminer, à partir du tableau précédent, l'entropie standard de la réaction de combustion du propane $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ à 298 K. Le signe était-il prévisible ? Quel serait-il si l'eau est formée à l'état gazeux ?

Solution

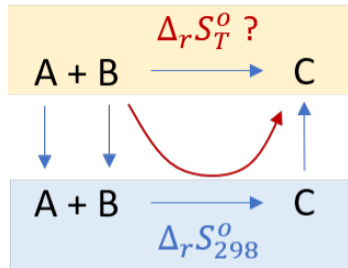


$$\begin{aligned}\Delta_c S^\circ &= 3S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) - 5S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 3 \times 213,8 + 4 \times 70,0 - 270,0 - 5 \times 205,2 \\ &= -374,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

La variation d'entropie de réaction est négative car $\Delta\nu_{\text{gaz}} = -3 < 0$. Elle serait positive si l'eau était formée à l'état gaz : $\Delta\nu_{\text{gaz}} = +1$, $\Delta_r S^\circ = +101,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Influence de T et approximation d'Ellingham

- La variation d'entropie de réaction dépend très fortement de l'état physique des réactifs et des produits
- **L'impact de la température est souvent faible.**
- $\Delta_r S_T^\circ$ pourrait être estimée avec $\Delta_r S_{298}^\circ$ et les capacités calorifiques $C_{p,m}(i)$.
- mais les termes de refroidissement /réchauffement se compensent en partie !



Approximation d'Ellingham

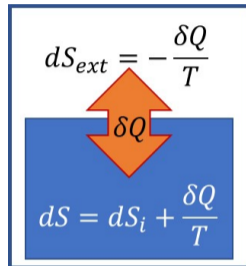
- $\Delta_r C_{p,m} \approx 0 \implies \Delta_r S_T^\circ \approx \Delta_r S_{298}^\circ$
- $\implies \Delta_r S^\circ$ est indépendante de la température
- Même principe que pour $\Delta_r H^\circ$, vu précédemment
- Généralement valable sur de larges gammes de températures,
- **uniquement si aucun changement d'état entre 298 K et T**

Recherche d'un critère de spontanéité plus simple à manipuler que l'entropie totale

- Pour les systèmes non isolés, le critère de spontanéité basé sur l'entropie est :

$$dS \geq \delta Q/T$$

- il n'est pas simple à manipuler car il dépend de l'extérieur du système via δQ ... qui n'est pas en général une fonction d'état.
- On cherche à définir une fonction d'état - ne dépendant **que** du système - et permettant de prévoir son sens d'évolution.
- Par analogie avec l'énergie potentielle, on souhaite que cette fonction diminue lorsque le système évolue dans le sens spontané.
- On est amené à définir deux fonctions - F et G - pour traiter des transformations isochore ($V = \text{Cte}$) et monobares ($P_{\text{ext}} = \text{Cte}$), respectivement.



Transformations isochores : fonction énergie libre F

- Pour une transformation isochore ($\delta W = 0$), la chaleur échangée δQ_V est identique à dU : $dU = \delta W + \delta Q_V = \delta Q_V$
- Le critère de spontanéité basé sur l'entropie devient : $dS \geq dU/T$
- En multipliant par T et en réarrangeant : $dU - TdS \leq 0$
- A une température donnée T , c'est équivalent à : $d(U - TS) \leq 0$

Energie Libre F

- L'énergie libre F est la fonction d'état définie par : $F = U - TS$
- Pour une transformation spontanée à T et V constants :

$$dF \leq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta F \leq 0$$

Remarques

- Il s'agit d'une fonction d'état (car basée sur les fonctions ou variables d'état U , T et S)
- F a la dimension d'une énergie

Transformations monobares : fonction enthalpie libre G

- Pour une transformation monobare ($P_{ext} = \text{cte}$), la chaleur échangée δQ_p est identique à dH : $dH = \delta Q_p$
- Le critère de spontanéité basé sur l'entropie devient : $dS \geq dH/T$
- En multipliant par T et en réarrangeant : $dH - TdS \leq 0$
- A une température donnée T , c'est équivalent à : $d(H - TS) \leq 0$

Enthalpie Libre G

- L'enthalpie libre G est la fonction d'état définie par : $G = H - TS$
- Pour une transformation spontanée à T et P_{ext} constants :

$$dG \leq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta G \leq 0$$

Remarques

- Il s'agit d'une fonction d'état (car basée sur les fonctions ou variables d'état H , T et S)
- G a la dimension d'une énergie

Reformulation du critère de spontanéité

- G est définie pour que, pour les transformations sous pression constante, le critère de spontanéité $dS \geq \delta Q/T$ se traduise par $dG \leq 0$.
- Le signe de dG permet ainsi de définir la spontanéité d'une transformation monotherme :

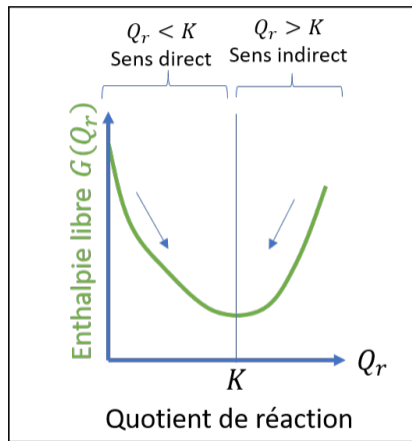
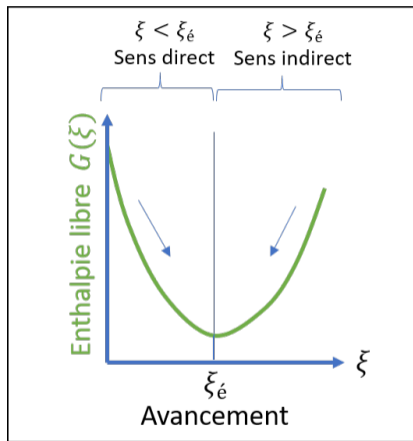
Critère d'évolution basé sur l'enthalpie libre

- $dG < 0$: Le système **peut évoluer dans le sens direct**
- $dG = 0$: Le système est à **l'équilibre** (système réversible)
- $dG > 0$: Le système ne **peut pas évoluer dans le sens direct**. L'évolution est spontanée dans le **sens indirect**.

Remarques

- noter le "peut" : le système n'évolue que si $dG \neq 0$ **et si absence de limitation cinétique**
- Mémotechnique de l'alligator : $<$ va vers la droite, $>$ va vers la gauche, $=$ dort...

Lien avec les critères basés sur l'avancement ξ et le quotient de réaction Q_r

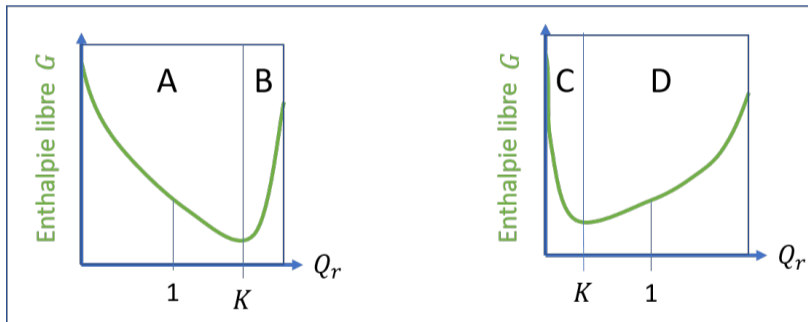


Les critères basés sur ξ et sur Q_r sont **équivalents** au critère de minimisation de l'enthalpie libre G

Réaction spontanée/non spontanée vs. favorisée/défavorisée

Deux catégories distinctes

- spontanée/non spontanée : sens d'évolution
- favorisée/défavorisée : valeur de la constante d'équilibre K



	$K > 1$	$K < 1$
$Q_r < K ; dG < 0$	A : favorisée et spontanée	C : défavorisée et spontanée
$Q_r > K ; dG > 0$	B : favorisée et non spontanée	D : défavorisée et non spontanée

Enthalpie libre de Réaction

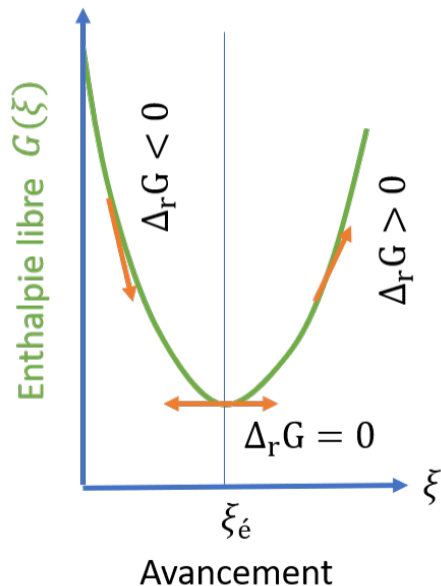
Enthalpie libre de Réaction $\Delta_r G$

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est la pente de l'enthalpie libre $G(\xi)$:

$$\Delta_r G = \frac{dG(\xi)}{d\xi}$$

Le signe de $\Delta_r G$ permet de prévoir :

- le sens d'évolution spontané : il est donné par le signe de la pente de $G(\xi)$ et donc le signe de $\Delta_r G$
- la composition du système à l'équilibre : ξ_e correspond au minimum de $G(\xi)$, c-à-d lorsque sa dérivée est nulle : $\Delta_r G = 0$



Lien entre enthalpie libre de réaction ($\Delta_r G$), Quotient de réaction (Q_r), et Constante d'équilibre (K°)

- $G(\xi)$ n'est généralement pas connu car ni $H(\xi)$ ni $U(\xi)$ ne le sont !
- $\Delta_r G$ peut être calculée ! ce qui est donc très pratique.

Calcul de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

- On montre que pour une réaction et une composition donnée, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_T$ est donnée par :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

où

- ▶ $\Delta_r G^\circ$ est l'enthalpie libre standard de réaction, indépendante de la composition.
 - ▶ Q_r est le quotient de réaction, ne dépendant que de la composition et donc de l'avancement.
- à l'équilibre $Q_r = K$ et $\Delta_r G = 0$, donc :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad \text{ou :} \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ vs. Enthalpie libre **standard** de réaction $\Delta_r G^\circ$

- La différence entre ces deux grandeurs peut paraître subtile... mais elle est essentielle !

Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

Dépend du quotient de réaction Q_r , c-à-d du nombre de mol de chaque composé intervenant dans la réaction et présent dans le réacteur chimique.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$

Grandeur standard qui ne dépend que de la réaction "formelle" donc indépendante de la composition réelle du système.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

- NB : l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ peut être vu comme la valeur de l'enthalpie libre $\Delta_r G$ pour $Q_r = 1$ car :

$$\Delta_r G(Q_r = 1) = \Delta_r G^\circ + RT \ln 1 = \Delta_r G^\circ$$

Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ et constante d'équilibre K°

Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et K°

Les relations :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \iff K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

sont d'une **importance pratique considérable** car elles permettent :

- de déterminer des grandeurs thermodynamiques ($\Delta_r G^\circ$, puis $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$), ... à partir de mesures d'équilibres de réactions K°
- de **prévoir** les équilibres de réactions à partir de grandeurs thermodynamiques connues ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$)

Interprétation du signe de $\Delta_r G^\circ$

- $K^\circ < 1$ réaction **défavorisée** $\iff \Delta_r G^\circ > 0$ réaction **endergonique**
- $K^\circ > 1$ réaction **favorisée** $\iff \Delta_r G^\circ < 0$ réaction **exergonique**

Détermination pratique des enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G^\circ$

$\Delta_r G^\circ$ peut être calculé de deux manières selon les données dont on dispose :

(i) à partir de la constante d'équilibre

la constante d'équilibre K° par une mesure expérimentale des concentrations à l'équilibre, alors :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

(ii) à partir des enthalpies et entropies standard de réaction

Si l'on a préalablement déterminé ces grandeurs alors, d'après la définition de l'enthalpie libre, $G = H - TS$:

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

Attention aux unités !

$\Delta_r H^\circ$ est en kJ mol^{-1} et $\Delta_r S^\circ$ est en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Exemple numérique 1 : à partir de la constante d'équilibre



La constante d'équilibre K° d'une réaction d'estérification conduite à 298 K est $K^\circ = 6,0$.

- Déterminer son enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$
- Déterminer la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction opposée.

Solution

On a, dans le sens direct :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -8,31 \times 298 \ln 6,0 = -4437 \text{ J mol}^{-1} = -4,44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

NB : la réaction est favorisée ou exergonique ($K^\circ > 1 \iff \Delta_r G^\circ < 0$).

La constante d'équilibre de la réaction opposée est l'inverse de la constante dans le sens direct :

$$K_{\text{hydrolyse}}^\circ = 1/K_{\text{esterification}}^\circ = 0,167$$

L'enthalpie libre de la réaction opposée est l'opposée de celle du sens direct :

$$\Delta_r G_{\text{hydrolyse}}^\circ = -\Delta_r G_{\text{esterification}}^\circ = +4,44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exemple 2 : à partir des enthalpies et entropies standard de réaction

Réaction d'hydrogénation de l'éthylène en phase gaz : $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$

Calculer l'enthalpie libre standard de réaction et la constante d'équilibre à 298 K. On donne :

	$C_2H_4(g)$	$H_2(g)$	$C_2H_6(g)$
$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	52,5		-84,0
$S_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	219,3	130,7	229,9

Solution

On a successivement :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -84,0 - 52,5 = -136,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 229,9 - 130,7 - 219,3 = -120,1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 298 \times \Delta_r S_{298}^\circ = -136,5 - 298 \times -120,1 \times 10^{-3} = -100,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_{298}^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-100,7 \times 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 4,5 \times 10^{17}$$

La réaction est donc favorisée ($K_{298}^\circ > 1$) ou exergonique ($\Delta_r G_{298}^\circ < 0$)

Etude des équilibres

- Equilibres hétérogènes
 - ▶ Variance et règle des phases
 - ▶ Exemples
- Influence de la température
 - ▶ Application à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (TP)
 - ▶ Application à une réaction chimique
 - ▶ Généralisation, principe de Le Chatelier
 - ▶ Loi de van't Hoff
- Influence de la pression
 - ▶ Constantes d'équilibre K_p , K_x , K_c
 - ▶ Influence de la pression
 - ▶ Principe de Le Chatelier
- Influence de l'ajout ou du retrait d'un réactif ou d'un produit
- Couplage Chimique

Variance d'un système et règle des phases

Variance d'un système

- La variance v d'un système est le nombre de variables (T , P , fraction(s) molaire(s) x_i) qu'un expérimentateur doit fixer pour que l'état thermodynamique du système soit parfaitement défini

Règle des phases ou règle de Gibbs

La variance d'un système est donnée par :

$$v = n + 2 - r - \phi$$

avec :

- n : nombre d'espèces chimiques distinctes (corps purs)
- r : nombre de relations indépendantes (en général des réactions chimiques) qui imposent r contraintes indépendantes entre les concentrations des espèces
- ϕ : nombre de phases à l'équilibre (gaz, liquide(s), solide(s))

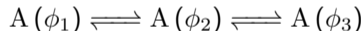
Démonstration de la relation

Les paramètres fixant l'état d'un système à l'équilibre sont :

- La pression P , la température T , les n constituants dans chaque phase
- **soit au total $2 + n\phi$ paramètres**

Le nombre de relations indépendantes existant entre ces paramètres :

- ϕ relations entre fractions molaires dans chaque phase ($\sum_i x_i = 1$)
- $n(\phi - 1)$ équilibres entre phases pour les n constituants.
 - ▶ Par exemple deux équilibres indépendants pour A dans 3 phases :



- r équilibres chimiques indépendants
- **soit au total $\phi + n(\phi - 1) + r$ relations**

Le nombre de paramètres indépendants est donc :

$$v = 2 + n\phi - \phi - n(\phi - 1) - r = 2 + n - \phi - r$$

Variance d'un système : exemples

Equilibre liquide-vapeur de l'eau : $\text{H}_2\text{O} (\ell) \xrightleftharpoons{\Delta_{\text{vap}}\text{H}} \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

- H_2O est le seul corps pur $\implies n = 1$
- $r = 0$ car un changement d'état n'est pas une réaction chimique !
- $\phi = 2$ (gaz et liquide)

$$\nu = 1 - 0 + 2 - 2 = 1$$

- Le système est *monovariant*. L'expérimentateur ne peut fixer que T ou P

Equilibre eau liquide avec une atmosphère d'eau et diazote

- H_2O et $\text{N}_2 \implies n = 2$; $r = 0$; $\phi = 2$ (gaz et liquide) : $\nu = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$
- Le système est *bivariant*. L'expérimentateur peut fixer :
 - ▶ $(T, P) \implies x_{\text{H}_2\text{O}}$ est fixé ($P_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}}P$ est la *pression de vapeur saturante* de l'eau)
 - ▶ $(T, x_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})) \implies P$ est fixé
 - ▶

Variance d'un système : exemples

Estérification en phase aqueuse : $R_1\text{COOH} + R_2\text{OH} = R_1\text{COOR}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- $n = 4$; $r = 1$; $\phi = 1 \implies v = 4 - 1 + 2 - 1 = 4$
- L'expérimentateur peut modifier indépendamment ($T, P, x_{R_1\text{COOH}}, x_{R_2\text{OH}}$), mais $x_{R_1\text{COOR}_2}$ sera fixé par l'équilibre (cf slide 77)

Equilibre hétérogène : $\text{C}_{\text{gr}} + \text{CO}_2\text{g} = 2\text{COg}$ (Réaction de Boudouard)

- $n = 3$; $r = 1$; $\phi = 2 \implies v = 3 - 1 + 2 - 2 = 2$
- L'expérimentateur peut fixer P et T par exemple, ce qui fixe la composition de la phase gaz à l'équilibre, c-à-d que $x_{\text{CO}}/x_{\text{CO}_2}$ sera fixé!

Point triple de l'eau : $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- $n = 1$; $r = 0$; $\phi = 3 \implies v = 1 - 0 + 2 - 3 = 0$
- Système invariant. La coexistence des trois phases implique que P et T sont fixés
- Pour l'eau : $T = 273,16\text{ K}$ ($0,01^\circ\text{C}$) et $P = 611\text{ Pa}$ ($0,006\text{ atm}$).

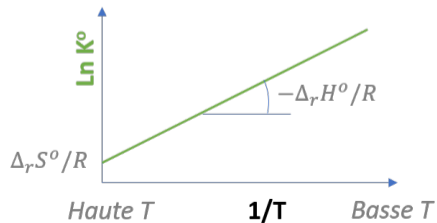
Influence de la température sur la constante d'équilibre

- On a : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \implies \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ / RT$
- et : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

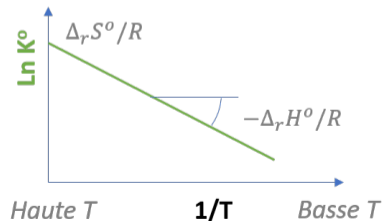
$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

- Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont constants
- Le graphe de $\ln K^\circ = f(1/T)$ est donc une droite :

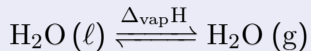
Exothermique: $\Delta_r H^\circ < 0$



Endothermique: $\Delta_r H^\circ > 0$



Application à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (TP)



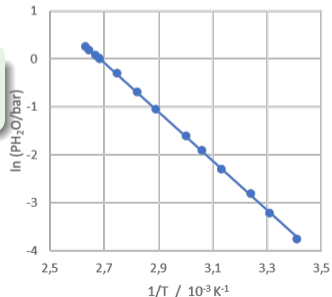
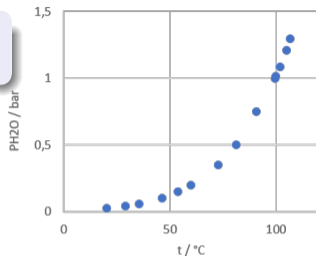
- La constante d'équilibre s'écrit (cf. slide 72 pour les activités) :

$$K^{\circ} = \frac{a(\text{H}_2\text{O}_g)_{\text{eq}}}{a(\text{H}_2\text{O}_\ell)_{\text{eq}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}/P^{\circ}}{1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{\circ}}$$

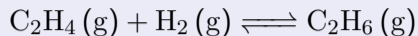
- La relation précédente devient :

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{\circ}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}}S^{\circ}}{R}$$

- $\Delta_{\text{vap}}H \approx 44 \text{ kJ mol}^{-1}$, à partir de la pente
- $\Delta_{\text{vap}}S \approx 115 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, à partir de l'ordonnée à l'origine
- La vaporisation est endothermique ($\Delta H > 0$) et s'accompagne d'une augmentation du désordre ($\Delta S > 0$)

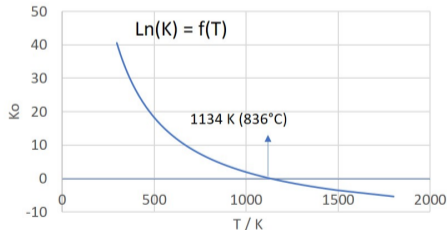
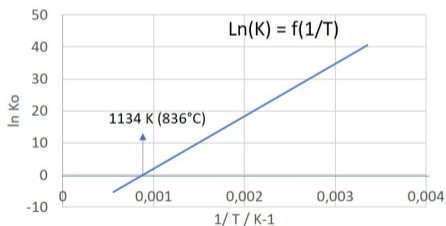


Application à une réaction chimique : hydrogénation de l'éthylène



Caractéristiques (cf. slide 109) :

- réaction très favorisée à 298 K : $K^\circ = 4,5 \times 10^{17} \gg 10^3$, réaction totale
- $\Delta_r H_{298}^\circ = -136,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_{298}^\circ = -120,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Représentation de $\ln K^\circ = f(1/T)$ et $\ln K^\circ = f(T)$:



- $T < 1134 \text{ K}$: réaction favorisée / $T > 1134 \text{ K}$: réaction défavorisée
- $T_i = 1134 \text{ K} = \text{Température d'inversion } (K^\circ(T_i) = 1)$

Généralisation, principe de Le Chatelier

La relation :

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

implique que si T augmente :

- K° augmente si la transformation est endothermique
- K° diminue si la transformation est exothermique

Dans les 2 cas l'équilibre est déplacé dans le sens endothermique. On montre inversement qu'une diminution de T déplace l'équilibre dans le sens exothermique.

Loi de modération de Le Chatelier : effet de la température

- $T \nearrow$: équilibre déplacé dans le sens endothermique (*qui "consomme" de la chaleur*)
- $T \searrow$: équilibre déplacé dans le sens exothermique (*qui "produit" de la chaleur*)
- Dans tout les cas, le système *modère* le changement qui lui est imposé

Calcul de K° à partir de K_{298}° et $\Delta_r H$

Dans l'approximation d'Ellingham, la relation $\ln K^\circ = f(1/T)$ permet de calculer K° à une température T_2 à partir de sa valeur à la température T_1 et de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$.

Principe du calcul

- Ecriture de la relation $\ln K^\circ = f(1/T)$ aux deux températures :

$$\ln K_{T_2}^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\ln K_{T_1}^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

- Elimination du terme constant ($\Delta_r S^\circ/R$) par différence :

$$\ln K_{T_2}^\circ - \ln K_{T_1}^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T_1}$$

Calcul de K° à partir de K_{298}° et $\Delta_r H$

On a finalement :

$$\ln K_{T_2}^\circ = \ln K_{T_1}^\circ - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ou :

$$K_{T_2}^\circ = K_{T_1}^\circ \times \exp \left[-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Remarques

- ces équations ne sont pas à connaître
- mais il est utile de les retrouver à partir de la relation $\ln K^\circ = f(1/T)$
- NB : cela revient à trouver l'ordonnée (coordonnée y_2 d'un point d'abscisse x_2) d'une droite connaissant les coordonnées (x_1, y_1) d'un autre point et la pente a !

$$y_2 = y_1 + a \times (x_2 - x_1)$$

Exemple Numérique

hydrogénation de l'éthylène

Calculer la constante d'équilibre de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène à 1000 K.

On donne : à 298 K : $K^{\circ} = 4,5 \times 10^{17}$ et $\Delta_r H_{298}^{\circ} = -136,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

On a :

$$\ln K_{T_2}^{\circ} = \ln K_{T_1}^{\circ} - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Soit pour l'application numérique :

$$\ln K_{1000}^{\circ} = \ln (4,5 \times 10^{17}) - \frac{-136,5 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = 1,97$$

Et on a finalement

$$K_{1000}^{\circ} = \exp(1,97) = 7,18$$

La réaction est équilibré à 1000 K ($10^{-3} < K^{\circ} < 10^3$).

Remarque : Loi de van't Hoff

$$\text{La relation : } \ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

permet de déterminer la dérivée de $\ln K^\circ(T)$ par rapport à T :

Loi de van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Cette loi est exacte *même si $\Delta_r H$ dépend de la température.*

Remarques

- on trouve également cette loi sous la forme : $\frac{d \ln K^\circ}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$
- sous cette forme elle correspond à la pente des droites $\ln(K) = f(1/T)$
- Elle peut être utilisée pour déterminer K_T° connaissant K_{298}° et $\Delta_r H^\circ$

Exemple d'utilisation de la Loi de van't Hoff

intégration de la loi de van't Hoff

En réarrangeant puis intégrant, il vient successivement :

$$d \ln K^{\circ} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} dT$$

$$\int_{\ln K_{T_1}^{\circ}}^{\ln K_{T_2}^{\circ}} d \ln K_T^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{T_2}^{\circ} - \ln K_{T_1}^{\circ} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT \quad (\text{en supposant } \Delta_r H^{\circ} \text{ constant})$$

$$\ln K_{T_2}^{\circ} = \ln K_{T_1}^{\circ} + \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \times \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} = \ln K_{T_1}^{\circ} - \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

On retrouve donc la relation précédente (slide 121)

Constantes d'équilibre K_p , K_x , K_c

- La constante d'équilibre K° est basée sur les activités a_i .
- C'est une grandeur adimensionnelle qui ne dépend que de T .
- Pour mettre en évidence l'influence d'autres paramètres (P , C , ...) sur l'équilibre il est utile d'utiliser des constantes d'équilibre faisant intervenir d'autres grandeurs que les activités.

Constante d'équilibre aux pressions partielles K_p

L'activité a_i d'une substance peut être définie à partir de sa pression partielle P_i et de la pression de référence $P^\circ = 1 \text{ bar}$:

$$a_i = P_i/P^\circ$$

On a donc :

$$K^\circ = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = \prod_i P_{i,eq}^{\nu_i} / (P^\circ)^{\nu_i} = \prod_i P_{i,eq}^{\nu_i} \times \prod_i (P^\circ)^{-\nu_i} = K_p \times (P^\circ)^{-\Delta_r \nu_i}$$

La **constante d'équilibre aux pressions partielles** K_p est définie par :

$$K_p = \prod_i P_{i,eq}^{\nu_i}$$

Exemples

Hydrogénation de l'éthylène : $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, $\Delta_r\nu_g = -1$

$$K^\circ = \frac{a_{\text{C}_2\text{H}_6}}{a_{\text{C}_2\text{H}_4} a_{\text{H}_2}} = \frac{(P_{\text{C}_2\text{H}_6}/P^\circ)}{(P_{\text{C}_2\text{H}_4}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2}} \times P^\circ$$
$$\Rightarrow K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2}}$$

L'unité usuelle de K_p est le bar^{-1} et on a donc : $K^\circ = K_p \times P^\circ$.

Décomposition de l'ammoniac : $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, $\Delta_r\nu_g = +2$

$$K^\circ = \frac{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{NH}_3}^2} = \frac{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3}{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2} = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \times \frac{1}{P^{\circ 2}}$$
$$\Rightarrow K_p = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

L'unité usuelle de K_p est le bar^2 et on a donc : $K^\circ = K_p/P^{\circ 2}$

Constante d'équilibre aux fractions molaires K_x

Constante d'équilibre aux concentrations K_x

En partant des relations précédentes et en notant que $P_i = x_i P$:

$$K^\circ = \prod_i P_{i,eq}^{\nu_i} \times \prod_i (P^\circ)^{-\nu_i} = \prod_i x_{i,eq}^{\nu_i} \times \prod_i (P/P^\circ)^{\nu_i} = K_x \times (P/P^\circ)^{\Delta_r \nu_g}$$

La **constante d'équilibre aux fractions molaires** K_x est définie par :

$$K_x = \prod_i x_{i,eq}^{\nu_i}$$

Exemple : Hydrogénation de l'éthylène : $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})$

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{a_{\text{C}_2\text{H}_6}}{a_{\text{C}_2\text{H}_4} a_{\text{H}_2}} = \frac{(x_{\text{C}_2\text{H}_6} P/P^\circ)}{(x_{\text{C}_2\text{H}_4} P/P^\circ)(x_{\text{H}_2} P/P^\circ)} = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6}}{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2}} \times \frac{P^\circ}{P} \\ \implies K_x &= \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6}}{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2}} \end{aligned}$$

Constante d'équilibre aux concentrations K_c

L'activité a_i d'une substance peut aussi être définie à partir de sa concentration C_i et de la concentration de référence $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$: $a_i = C_{i,eq}/C^\circ$ et on a :

$$K^\circ = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i C_{i,eq}^{\nu_i} / (C^\circ)^{\nu_i} = \prod_i C_{i,eq}^{\nu_i} \times \prod_i (C^\circ)^{-\nu_i} = K_c \times (C^\circ)^{-\Delta_r \nu_i}$$

La **constante d'équilibre aux concentrations** K_c est définie par :

$$K_c = \prod_i C_{i,eq}^{\nu_i}$$

Estérification en phase aqueuse : $R_1\text{COOH} + R_2\text{OH} = R_1\text{COOR}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$K^\circ = \frac{a_{R_1\text{COOR}_2} \times 1}{a_{R_1\text{COOH}} a_{R_2\text{OH}}} = \frac{([R_1\text{COOR}_2]/C_0)}{([R_1\text{COOH}]/C_0)([R_2\text{OH}]/C_0)} = \frac{[R_1\text{COOR}_2]}{[R_1\text{COOH}][R_2\text{OH}]} \times C_0$$

$$\Rightarrow K_c = \frac{[R_1\text{COOR}_2]}{[R_1\text{COOH}][R_2\text{OH}]} \quad \text{unité usuelle : } \text{L mol}^{-1}$$

Influence de la pression sur la constante d'équilibre

- L'influence de la pression est facilement mise en évidence en considérant la relation entre K^o et K_x (slide#127) à une température donnée T :

$$K^o = K_x \times (P/P^o)^{\Delta_r \nu_g} = \text{Cte}$$

- à T donnée, si $\Delta_r \nu_g = 0$ la pression n'a aucune influence car $K^o = K_x = \text{Cte}$
- à T donnée, si $\Delta_r \nu_g \neq 0$ la constante d'équilibre K_x s'ajustera pour compenser la variation de P selon :

	production de gaz ($\Delta_r \nu_g > 0$)	consommation de gaz ($\Delta_r \nu_g < 0$)
$P \nearrow$	$K_x \searrow$	$K_x \nearrow$
$P \searrow$	$K_x \nearrow$	$K_x \searrow$

Loi de modération de Le Chatelier : effet de la pression

- Une augmentation de P déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du volume
- Une diminution de P déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du volume
- Dans tous les cas, le système *modère* le changement qui lui est imposé

Exemple



La réaction d'hydrogénation de l'éthylène à 1000 K est limitée et a pour constante d'équilibre $K^\circ = 7,18$.

- a) L'avancement à l'équilibre peut-il être augmenté par une variation de pression ? si oui faut-il augmenter ou diminuer la pression ?
- b) Calculer la constante d'équilibre K_x sous $P = 1$ bar et $P = 200$ bars
- c) Calculer l'avancement à l'équilibre pour ces deux pressions en partant d'un mélange stoechiométrique de 1,0 mol de C_2H_4 et 1,0 mol de H_2 .

Solution question a)

- La réaction conduit à une variation de la quantité de gaz $\Delta_r \nu_g = -1 < 0$
- les rendements seront donc affectés par la pression.
- le sens direct correspond à une *diminution* de volume et les rendements seront améliorés par une **augmentation de la pression**

Solution question b)

On a :

$$K^\circ = \frac{a_{\text{C}_2\text{H}_6}}{a_{\text{C}_2\text{H}_4} a_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6} \times P/P^\circ}{x_{\text{C}_2\text{H}_4} \times (P/P^\circ) \times x_{\text{H}_2} \times (P/P^\circ)} = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6}}{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2}} \times \frac{P^\circ}{P}$$

Soit :

$$\begin{aligned}K_x &= K^\circ \times P/P^\circ \\K_x (1 \text{ bar}) &= K^\circ = 7,18 \\K_x (200 \text{ bar}) &= K^\circ \times 200 = 1436\end{aligned}$$

Solution question c)

- Le tableau d'avancement est :

	C ₂ H ₄	H ₂	C ₂ H ₆	∑ gaz
$n(\xi = 0)/\text{mol}$	1	1	0	2
$n(\xi)/\text{mol}$	$1 - \xi$	$1 - \xi$	ξ	$2 - \xi$
$x_i(\xi)$	$\frac{1-\xi}{2-\xi}$	$\frac{1-\xi}{2-\xi}$	$\frac{\xi}{2-\xi}$	1

- La relation entre K_x et ξ est :

$$K_x = \frac{\frac{\xi}{2-\xi}}{\left(\frac{1-\xi}{2-\xi}\right)^2} = \frac{\xi(2-\xi)}{(1-\xi)^2} = \frac{2\xi - \xi^2}{\xi^2 - 2\xi + 1}$$

- On en déduit l'équation du second degré :

$$\xi^2 \times (K_x + 1) + \xi \times (-2K_x - 2) + K_x = 0$$

- En y injectant les valeurs correspondantes de K_x , on trouve après résolution :
 $\xi_{eq}(1 \text{ bar}) = 0,65 \text{ mol}$ et $\xi_{eq}(200 \text{ bar}) = 0,97 \text{ mol}$

Influence de l'ajout ou de l'extraction d'un réactif (ou d'un produit)

Réaction à volume constant (cas type : en solution aqueuse)

- L'influence du nombre de mol de réactifs ou de produits est facilement mise en évidence en considérant la relation entre K^o et K_c (slide#128) :

$$K^o = \prod_i C_{i,eq}^{\nu_i} \times (C^o)^{-\Delta_r \nu_g} = K_c \times (C^o)^{-\Delta_r \nu_g} = \text{Cte}$$

- A température et volume constants, K^o (et C^o) sont constants, donc $K_c = \text{Cte}$
- A $V = \text{Cte}$ l'ajout d'un réactif (resp. un produit) a tendance à diminuer (resp. à augmenter) $K_c \implies$ l'équilibre est déplacé de manière à consommer le réactif ou le produit ajouté.
- Si un réactif ou un produit est extrait, l'équilibre est déplacé de manière à le produire.

Loi de modération de Le Chatelier (volume constant)

- L'ajout d'un réactif/le retrait d'un produit déplace l'équilibre dans le sens direct
- L'ajout d'un produit/le retrait d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens indirect
- Le système *modère* le changement qui lui est imposé

Influence de l'ajout ou de l'extraction d'un réactif ou d'un produit

Réaction à pression constante, volume variable (cas type : réaction en phase gaz)

- Dans ce cas l'ajout ou le retrait d'un constituant modifie les activités et le volume, ce qui compléxifie l'étude.
- Le plus simple est de considérer la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

- puis examiner comment Q_r est modifié par l'ajout ou le retrait du composé :
- si Q_r augmente $\implies \Delta_r G > 0$, déplacement dans le sens indirect
- si Q_r diminue $\implies \Delta_r G < 0$, déplacement dans le sens direct

sauf cas rares la loi de modération de Le Chatelier est respectée

Couplage chimique

- Le couplage chimique consiste à améliorer le rendement thermodynamique d'une réaction en la couplant avec une autre réaction.

Exemple : décomposition du carbonate de calcium

	$\Delta_r G^\circ$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_r H^\circ$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_r S^\circ$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{CaCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	+130,4	+179,2	+160,1
$\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$	-394,4	-394,5	+3,1
$\text{CaCO}_3 + \text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CaO} + 2 \text{CO}_2$	-264,0	-214,3	+163,2

- La décomposition de CaCO_3 est défavorisée car très endothermique
- Son couplage avec la combustion de C conduit à une réaction favorisée,
- \implies CaCO_3 est totalement décomposé en présence de C et O_2
- Les quantités de C et CaCO_3 peuvent être ajustées pour que la réaction soit favorisée ($\Delta_r G^\circ / 0$) et autothermique ($\Delta_r H^\circ = 0$)

Couplage des réactions biochimiques

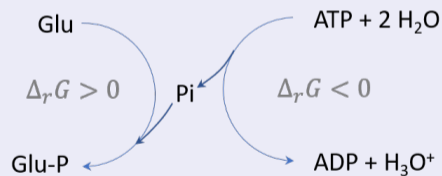
- Le couplage de réactions est très fréquent en catalyse enzymatique
- La réaction d'hydrolyse de l'adénosine triphosphate (ATP) est favorisée :



- ... et couplée avec de très nombreuses réactions défavorisées

Exemple : phosphorylation du glucose

	$\Delta_r G^{\circ}$ / kJ mol^{-1}
glucose + P_i = glucose-6-P	+13,8
ATP + 2 H_2O = ADP + P_i + H_3O^+	-30,5
glucose + ATP + 2 H_2O = glucose-6-P	-17,2



- Rq : la réaction d'hydrolyse de l'ATP augmente $[\text{P}_i]$ et donc favorise la phosphorylation (cf. Le Chatelier)