

COURS DE CHIMIE N°2

THERMODYNAMIQUE

But :

En chimie et biochimie, il est nécessaire de savoir prévoir :

- Le sens d'une réaction
- La composition du milieu réactionnel quand on atteint un état stationnaire
- La quantité d'énergie échangée (absorbée ou dégagée) avec le milieu extérieur.

Ces problèmes relèvent de la **thermodynamique**.

I/ Définitions utiles

1/ Définition d'un système thermodynamique

Cela correspond à la **région** de l'espace à laquelle on s'intéresse.

L'**univers** correspond à l'ensemble du milieu extérieur et du système étudié.



La délimitation entre le système et le milieu extérieur est arbitraire et le choix qui est fait peut modifier les données d'un problème : le rendre plus facile ou moins facile à étudier.

Une **phase** est un ensemble de particules identiques.

Un système **homogène** ne contient qu'**une seule phase**. Ce sont par exemple les solutions, les mélanges de liquides miscibles, les mélanges de gaz, les solides uniques.

Un système hétérogène est dit polyphasique (plusieurs phases). Ce sont par exemple les liquides non miscibles, les gaz au dessus de la surface libre d'une solution, les mélanges de plusieurs solides.

Une « phase » est définie thermodynamiquement si **sa composition est la même en tout point**.

Entre le système et le milieu extérieur, la frontière peut être **réelle ou fictive**.

Un système est dit **ouvert** quand il échange avec l'extérieur **de la matière ET de l'énergie**. C'est par exemple le cas d'une cellule vivante.

Un système est dit **fermé** quand il échange avec l'extérieur **de l'énergie MAIS PAS de matière**. C'est par exemple le cas d'un récipient clos.

Un système est dit **isolé** quand il n'échange avec l'extérieur **NI matière NI énergie**.

Le terme énergie regroupe à la fois la chaleur, le travail mécanique, électrique ou magnétique, le rayonnement. Tous sont **convertibles en chaleur**.

Par convention, un système compte **positivement ce qu'il reçoit** de l'extérieur et **négativement ce qu'il cède** à l'extérieur.

Remarque : pour retenir cela, on dit que le système est égoïste.

Les quantités d'énergie échangées entre le système et le milieu extérieur sont des quantités algébriques. Elles s'expriment toutes, quelle que soit la nature de l'énergie, avec la même unité qui est le **Joule (J)**

2/ Propriétés intensives et extensives

Un système est défini par des **variables**.

Les variables **extensives** dépendent des **dimensions**. Ce sont par exemple la masse, le volume, le nombre de moles, l'énergie interne. Cela correspond à des variables qui varient « d'autant que de ce qu'on ajoute ». *Par exemple si on ajoute x mL d'eau dans une tasse, le volume d'eau dans la tasse variera de x mL.*

Les variables **intensives** sont **indépendantes des dimensions**. Ce sont par exemple la température, la pression, la concentration. A l'inverse des variables extensives, les variables intensives ne varient pas d'autant que ce qu'on ajoute. *Par exemple, si on chauffe une solution avec de l'eau à 100°C, la température de la solution n'augmentera pas de 100°C.*

Si système = système 1 + système 2, seules les **propriétés extensives changent**. L'état d'un système est défini par les valeurs des grandeurs **intensives et extensives**. La relation mathématique qui relie entre elles un nombre suffisant de variables d'état pour définir un système dans sa totalité s'appelle **l'équation d'état**.

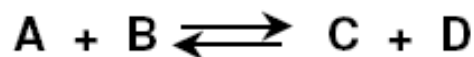
Les variables d'état sont P, V, T, n_i, C_i.

On peut écrire **PV=nRT**

3/ Etat d'équilibre

Un système est dit à l'équilibre s'il ne fait **aucun échange avec l'extérieur**, si les **variables d'état ont même valeur** en tout point du système et de façon constante dans le temps.

Exemple :



Quand cette réaction est à l'équilibre, [A], [B], [C] et [D] sont constantes.

II/ Transformations réversibles et irréversibles

On passe d'un état initial à un état final.

Etat initial (E.I.) => Etat final (E.F.)

Le passage de cet état initial à cet état final ne se fait pas directement mais par une **succession d'équilibres**.

Donc dans le cas d'une transformation réversible, le sens d'évolution **peut être inversé à chaque instant** par une variation infinitésimale (*minuscule*) d'une variable d'état.

On peut comparer cela à un ballon que l'on dégonfle tout doucement.

Si cette inversion de sens d'évolution n'est pas possible, c'est que la réaction est **irréversible ou spontanée**.

C'est le cas de **toutes les transformations naturelles** qui sont spontanées.

Exemple :

- *passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid*
- *chute libre d'un corps dans un champ de pesanteur*

On peut comparer cela au fait de crever le ballon, il n'y a pas d'arrêt possible en étapes intermédiaires.

III/ Premier principe : U fonction d'état

1/ Fonction d'état

Une fonction d'état ne dépend que de **variables d'état** P, T, V, n_i, C_i, etc.

F(x,y) est une fonction d'état si mathématiquement **sa différentielle est totale et exacte**, ce qui se définit par

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

L'intégrale de dF, $\Delta F = F_2 - F_1$ est **indépendant du chemin suivi**.

On peut comparer cela au fait de chauffer un objet avec une source de chaleur ou par frottements.

2/ Energie interne U

L'énergie interne d'un système **se conserve**. L'énergie ne peut être **ni créée ni détruite**. L'énergie totale d'un système correspond à l'**énergie interne U**. Elle dépend de l'état du système et inclut différentes énergies :

- énergie de mouvement des molécules : rotation, vibration, translation des atomes les uns par rapport aux autres
- énergie de liaisons entre atomes et/ou ions
- énergie d'interactions moléculaires (liaison de Van der Waals, liaison hydrogène, liaison dipôle-dipôle).

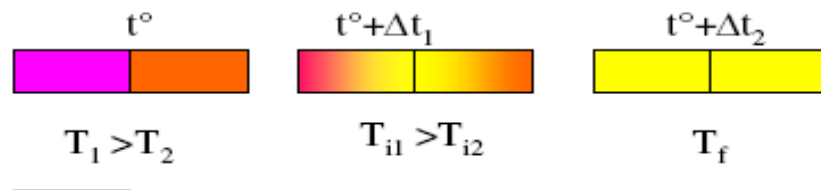
On ne peut **pas** déterminer l'énergie interne **en valeur absolue**. On peut seulement déterminer **sa variation**.

L'énergie interne est **indépendante de la manière dont s'est effectuée la transformation**.

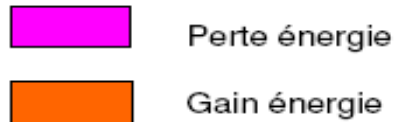
Il existe deux types d'énergie échangées avec l'extérieur :

- **La chaleur Q**
- Les autres formes d'énergie : W (W comprend le travail thermomécanique ainsi que d'autres formes W')

3/ Energie thermique ou chaleur Q



On peut appliquer ce schéma à deux briques, l'une plus chaude que l'autre. On voit alors un transfert de chaleur de l'une à l'autre.



La chaleur reçue par un système peut donc provoquer une variation de sa température. On observe dans ce cas une **relation de proportionnalité entre la chaleur reçue et la variation de température**

$$\delta Q = C \cdot dT$$

avec C qui est la capacité calorifique du système qui s'exprime en $J \cdot K^{-1}$

C dépend de la masse (ou quantité) du système. On peut donc définir une capacité calorifique molaire C_m et alors

$$C = n \cdot C_m$$

On peut aussi définir une capacité calorifique massique c et alors

$$C = m \cdot c$$

Dans le cas de système gazeux il faut préciser comment la chaleur est reçue par le système

A volume constant : $\delta Q_v = C_v \cdot dT$

A pression constante : $\delta Q_p = C_p \cdot dT$

Dans le cas d'une phase condensée (liquide ou solide) : $C_v = C_p = C$

Les capacités calorifiques peuvent varier avec la température alors :

$$C = a + bT + cT^2 + \dots$$

Remarque : On utilise pas cette formule dans les exercices d'application. En revanche cette formule pourrait potentiellement faire l'objet d'une question de cours.

4/ Premier principe

Enoncé : **Lors d'une transformation d'un système entre un état initial (1) et un état final (2), l'énergie échangée avec l'extérieur est constante et indépendante de la voie utilisée pour effectuer la transformation.**

Etat initial 1 => Etat final 2

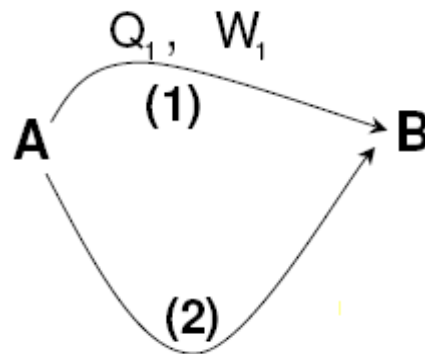
$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 = W + Q$$

ΔU s'exprime en J ou en kJ.

Quand le système est **isolé** il n'échange rien. D'où $W = 0$ et $Q = 0$. Donc ΔU est égale est

O ce qui fait que **U = constante**.

Remarque : quand une fonction a sa dérivée nulle cela signifie que cette fonction est constante.



$$\Delta U = U_B - U_A$$

Par le chemin 1 :

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1$$

Par le chemin 2 :

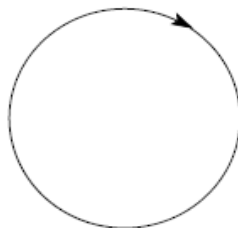
$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2$$

On peut donc reformuler le premier principe pour calculer des variations d'énergie interne infinitésimale dU

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

Q et W ne sont pas en général des fonctions d'état

a/ Transformation cyclique



Dans le cas d'une transformation cyclique, **l'état initial est le même que l'état final**

$$U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0$$

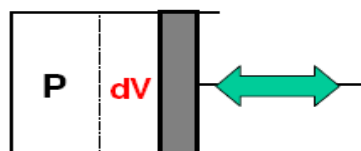
b/ Energie interne d'un gaz parfait

$PV = nRT$. Dans cette formule PV a la dimension d'une énergie. On en déduit donc que **U = f(T)** uniquement (n et R étant des constantes).

5/ Energie ou travail thermomécanique

$$WT = W + W'$$

En général le travail échangé total se limite a W. C'est le travail des forces de pression



$$dW = - PdV$$

Si $dV > 0$ alors $dW < 0$, le travail est donc **fourni**.

Si $dV < 0$ alors $dW > 0$, le travail est donc **reçu**.

IV/ L'enthalpie fonction d'état

1/ L'échange thermique

a/ Transformations à volume constant

$$\Delta U = W + Q$$

$$dU = -PdV \text{ (c'est à dire } dW) + \delta Q$$

Si V est une constante, $-PdV = 0$

A V constante on a donc $dU = \delta Q_v$ et $\Delta U = Q_v$

Exemple : Dans une réaction chimique effectuée à volume constant, la chaleur de réaction est égale à la variation d'énergie interne du système.

Dans ce cas (et pas dans le cas général), **Q_v est une fonction d'état**

b/ Transformations à pression constante

$$\Delta U = W + Q$$

On intègre dW entre V_1 et V_2 ce qui donne

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

En intégrant on obtient

$$\Delta U = - P (V_2 - V_1) + Q$$

$$= -P\Delta V + Q$$

$$\text{D'où } Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

$P\Delta V = \Delta(PV)$ à pression constante.

D'où

$$Q_p = \Delta U_p + \Delta(PV)_p.$$

On factorise donc $Q_p = \Delta(U+PV)_p$

On définit la fonction **$H = U + PV$** . C'est **l'enthalpie**.

A pression constante

$$Q_p = \Delta H$$

Exemple : Dans une réaction chimique effectuée à pression constante, la chaleur de réaction est égale à la variation de la fonction enthalpie

L'enthalpie est une fonction d'état.

2/ Relation entre chaleur échangée à volume constant et à pression constante

$dU = dQ + dW$. On sait que $dW = -PdV$ et $W' = 0$.

On est à volume constant donc $\Delta U = Q_v$

On est à pression constante donc $\Delta U = Q_p - P\Delta V$.

ΔU est le même dans ces deux équations. On peut donc dire que ces deux équations sont les mêmes.

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

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

En résumé : quand la pression et le volume sont constants :

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

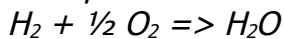
Si le système ne comporte que des phases liquides et solides et si T varie peu ΔV est négligeable et on a :

$$Q_p = Q_v$$

Si le système comporte une phase gazeuse considérée comme un gaz parfait on a :

$P\Delta V = \Delta nRT$ à pression et température constante (cette formule est inspirée de la formule des gaz parfaits $PV = nRT$)

Exemple :



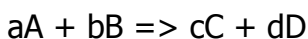
Pour calculer Δn on somme les coefficients stoechiométriques des gaz en comptant négativement les coefficients stoechiométriques du côté des réactifs et positivement ceux du côté des produits.

Quand $T < 373K$ ($100^\circ C$), $\Delta n = -1,5$ (on compte H_2 et O_2 négativement mais pas H_2O car on est en dessous de $373K$, H_2O n'est donc pas à l'état gazeux)

Quand $T > 373K$, $\Delta n = -0,5$ (on compte H_2 et O_2 négativement et H_2O positivement car on est au dessus de $373K$, H_2O est donc à l'état gazeux)

V/ Chaleur de réaction

On étudie la variation d'enthalpie au cours d'une réaction chimique



Les réactifs et les produits sont à même température et pression.

La réaction est **possible ou impossible**.

La réaction est **totale**.

À pression constante, la mesure de la chaleur de réaction est celle de la variation d'enthalpie ΔH échangée avec le milieu extérieur.

Quand $\Delta H > 0$, la réaction est dite **endothermique**.

Quand $\Delta H < 0$, la réaction est dite **exothermique**.

Par exemple : la chaleur humaine est le résultat de la somme des enthalpies de toutes les réactions du métabolisme.

La mesure de la chaleur de réaction est **celle de la variation d'enthalpie ΔH** échangée avec le milieu extérieur. **ATTENTION : cette phrase n'est valable qu'à pression constante.**

On peut donc écrire pour des variations infinitésimales de la température $\delta Q_p = dH = C_p dT$.

Après intégration on aura donc

$$\Delta H = C_p \Delta T.$$

De la même manière à volume constant c'est à dire $\Delta U = Q_v$.

On peut donc écrire pour des variations infinitésimales de la température $\delta Q_v = dU = C_v dT$.

Après intégration **$\Delta U = C_v \Delta T$** .

1/ Etat standard

On définit un **état standard** car les fonctions d'états (énergie interne, enthalpie) ne peuvent **pas être connues de manière absolue**. On ne peut mesurer que leurs **variations**. Pour cela on a besoin d'une base nécessaire pour comparer entre elles les chaleurs de réaction (et d'autres variables d'état).

Pour H et U et pour les autres fonctions d'état, on définit une pression standard **$P_0 = 1 \text{ atm}$ (ou $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)**.

Concernant la température, il n'y en a **pas de standard**. On prend le plus souvent (pas tout le temps) $T_0 = 298 \text{ K}$ (25°C).

L'état standard d'un corps pur est l'état physique dans lequel il se trouve sous une pression de 1 atmosphère et à la température de 25°C .

Ex : H_2O à 298 K et $P = 1 \text{ atm}$ est liquide.

CH_4 à 298 K et $P = 1 \text{ atm}$ est un gaz.

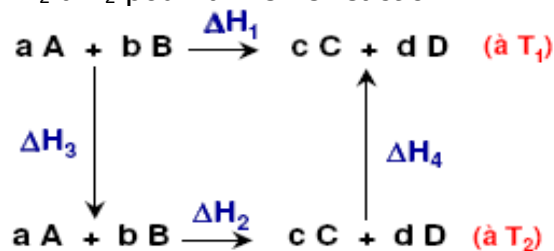
$\Delta H_{T_0}^0$ correspond à la chaleur de réaction à P_0 (1atm) et T_0

2/ Mesure des chaleurs de réaction à pression constante

On étudie la réaction suivante :

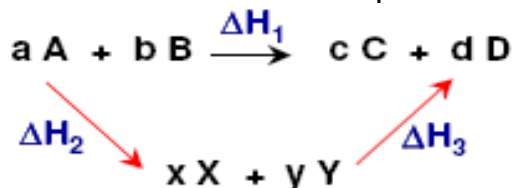
$aA + bB \Rightarrow cC + dD$. On cherche ΔH_1 inconnue à T_1 .

- On peut connaître ΔH_2 à T_2 pour la même réaction.



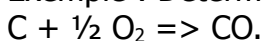
$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2 + \Delta H_4$$

- On peut également connaître un autre chemin pour la même réaction.



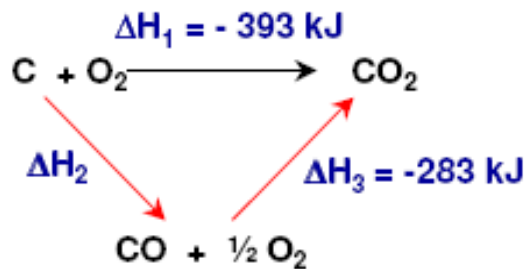
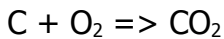
$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2$$

Exemple : Déterminer ΔH pour la réaction suivante :



On ne peut pas déterminer cette valeur directement. On utilise donc la réaction parasite

suivante :



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

d'où $\Delta H_2 = -393 + 283 = -110 \text{ kJ}$ pour une mole de CO produite.

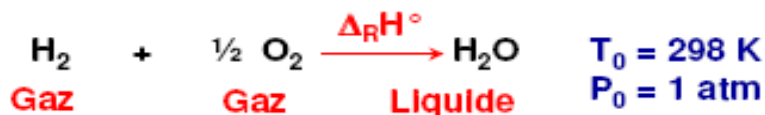
3/ Enthalpie standard de formation

C'est la chaleur de réaction à $P=P_0 = \text{constante}$ qui correspond à la **formation d'une mole d'un corps pur à partir des corps simples pris dans le même état standard.**

Le plus souvent $T_0 = 298 \text{ K}$

L'enthalpie standard de formation d'une **corps simple** est **nulle par convention.**

Remarque : Un corps simple a des molécules composées d'une seule sorte d'atomes. Il ne doit pas être confondu avec l'élément. Par exemple : le dioxygène (O_2) et le trioxygène (O_3), communément appelé ozone, sont deux corps simples constitués du seul élément oxygène. L'antonyme de corps simple est "corps composé". La molécule d'un corps composé contient plusieurs types différents d'atomes.



$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0$ (c'est un corps simple) et $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$

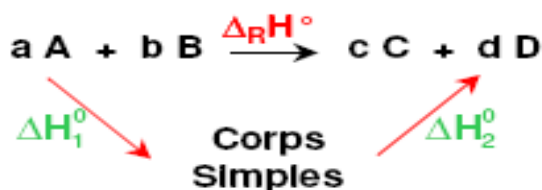
On en déduit donc que $\Delta_R H^\circ$ (l'enthalpie standard de réaction) = $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : il ne faut pas confondre l'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) et l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_R H^\circ$)

VI/ Loi de Hess

Elle permet de calculer la chaleur d'une réaction à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.

En général on se place à $T_0 = 298 \text{ K}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$.



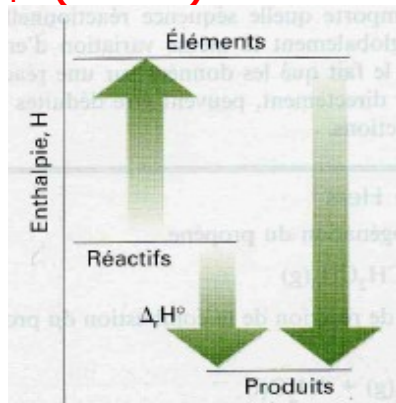
$$\Delta H_1^\circ = -[a\Delta_f H^\circ(\text{A}) + b\Delta_f H^\circ(\text{B})] \text{ et } \Delta H_2^\circ = [c\Delta_f H^\circ(\text{C}) + d\Delta_f H^\circ(\text{D})]$$

$$\Delta H_1^\circ = -\sum \Delta_f H^\circ(\text{réactifs}) \text{ et } \Delta H_2^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produits})$$

En utilisant la loi de Hess, on peut écrire que

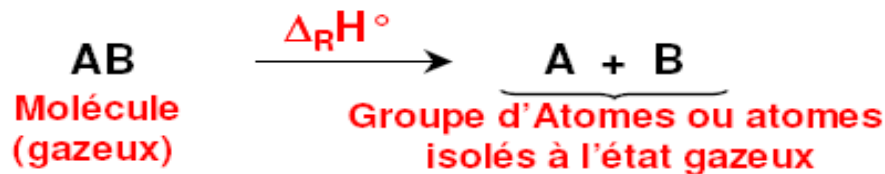
$$\Delta_R H^\circ = \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1$$

$$\Delta_R H^\circ = \Sigma \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \Sigma \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$



L'enthalpie standard d'une réaction globale est la **somme des enthalpies standard des réactions individuelles suivant lesquelles une réaction peut être décomposée.**

1/ Application aux énergies de liaisons

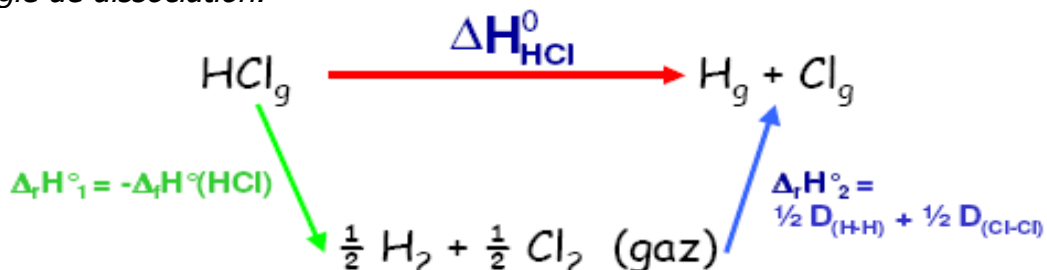


$\Delta_R H^\circ$ correspond à l'énergie de liaison.

Remarque : $A(g) + B(g) \Rightarrow A-B(g) \quad \Delta H^\circ_{A-B} < 0$ (énergie de formation de la liaison)

$A-B(g) \Rightarrow A(g) + B(g) \quad D_{A-B} > 0$ (énergie de dissociation de la liaison)

Dans ce cours et dans de nombreux manuels, on confond énergie de liaisons (formation) et énergie de dissociation.

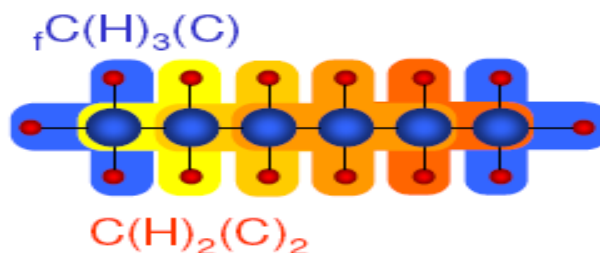


$$\text{Energie de liaison} = -\Delta_f H^\circ(\text{HCl}) + \frac{1}{2} D_{(\text{H-H})} + \frac{1}{2} D_{(\text{Cl-Cl})}$$

En plus : $\Delta_R H^\circ = \Sigma D(\text{liaisons rompues}) - \Sigma D(\text{liaisons formées})$

Molécules polyatomiques

Exemple : cas de l'Hexane C_6H_{14}



$$\Delta_R H^0 = 2\Delta_f H^0 C(H)_3(C) + 4\Delta_f H^0 C(H)_2(C)_2$$

VII/ Le second principe

Le **premier principe** est celui de la conservation de l'énergie interne d'un système dans une transformation. Il correspond à l'étude de Q , de W , de W' (W' : travail chimique, électrostatique, gravitationnel). On ne trouve dans ce principe **aucune indication sur le sens de la transformation**, sur le fait que cette transformation soit totale ou non, sur l'existence possible d'un équilibre.

Or les phénomènes naturels sont **spontanés donc fondamentales irréversibles**. Ils se produisent dans un sens bien déterminé.

La spontanéité thermodynamique correspond au fait que cela se fasse **sans emprunter d'énergie au milieu extérieur**.

Exemple :

- *expansion d'un gaz*
- *dissolution de certains sels dans l'eau*
- *action d'un acide (ex : HCl (acide chlorhydrique)) sur certains métaux pour donner H_2*

Afin que la description d'un système thermodynamique soit la plus complète possible, il est nécessaire d'introduire un **critère du sens de son évolution**.

C'est la fonction nommée **entropie** et symbolisée par la lettre **S**.

1/ L'entropie S

S est une **fonction d'état**. Elle est divisée en deux parties **S_e** (partie externe) et **S_i** (partie interne). S s'exprime en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$$dS = \delta S_i + \delta S_e$$

δS_i représente la variation d'entropie **interne au système**

δS_e est la partie de l'entropie due aux **échanges de chaleur avec l'extérieur**

Que la transformation soit réversible ou irréversible :

- δS_i n'est **jamais** négatif : **$\delta S_i \geq 0$**
- δS_e est toujours égal à **$\delta Q/T$**

L'entropie est une fonction d'état. Sa variation au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final que la transformation soit réversible ou irréversible (spontanée).

Dans une transformation réversible, la variation d'entropie est égale à $dS = dQ/T$ donc **$\delta S_i = 0$** .

Dans une transformation irréversible : **$dS > dQ/T$**

A la notion d'entropie est liée la notion d'ordre thermodynamique : si **S augmente, alors l'ordre baisse** et inversement. On peut donc dire que S est un moyen de mesure du désordre thermodynamique.

2/ Cas pratique : transformation réversible dans un système fermé

$$dS = dS_e + dS_i$$

Comme on est en transformation réversible dans un système fermé, $dS_i = 0$ et $dS_e = dQ_{rev}/T$.

Remarque : Q_{rev} représente la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur au cours de la transformation réversible

$$\text{Donc } dS = dQ_{rev}/T$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

La transformation est finie et réversible à $T_e = T_i = T$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ_{rev}$$

$$\text{et } \Delta S = Q_{rev}/T$$

3/ Cas pratique : transformation irréversible dans un système fermé

$$dS = dS_e + dS_i$$

$$dS_i > 0 \text{ donc } dS = dQ_{irr}/T + dS_i$$

$$dS > dQ_{irr}/T$$

$$\text{et } \Delta S = S_2 - S_1 > Q_{irr}/T$$

$$\Delta S > Q_{irr}/T \text{ si } T = \text{constante.}$$

Dans ce cas T_i peut être différent de T_e .

Si le système est dans un « thermostat », on a $T \approx T_e$.



Comme la réaction est la même qu'elle soit réversible ou irréversible, on peut écrire :

$\Delta S_{rev} = \Delta S_{irr}$. On peut écrire cela car c'est une fonction d'état.

$$\Delta S_{rev} = dQ_{rev}/T \text{ et } \Delta S_{irr} > dQ_{irr}/T$$

On doit donc avoir à $T = \text{constante}$, $dQ_{irr} < dQ_{rev}$

On en déduit donc que $Q_{irr} < Q_{rev}$

Pour toute transformation pouvant se faire **de façon réversible et de façon irréversible**, la quantité de chaleur échangée de façon réversible est toujours **supérieure** à celle échangée de façon irréversible.

4/ Cas pratique : transformation irréversible dans un système isolé : cas de l'Univers

Il n'échange **rien avec l'extérieur** donc $dQ = 0$

Donc $dS_e = 0$ car $dQ = 0$ **quelle que soit la transformation**

Donc $dS = dS_i$ donc $dS \geq 0$.

Si la transformation est réversible : $dS = 0$ donc **S = constante.**

Si la transformation est irréversible : $dS > 0$ donc **S est une fonction croissante.**

Les transformations naturelles étant **spontanées c'est-à-dire irréversibles**, l'entropie de l'Univers ne peut **que croître** (elle peut être constante ou croître, **jamais décroître**). Ces transformations n'ont lieu que **dans un seul sens** entre un instant t_1 et un instant t_2 où $t_2 > t_1$.

C'est le principe de causalité : la cause précède l'effet. Le temps possède donc une « flèche ». Inverser cette « flèche » est impossible. Cela reviendrait à violer le second principe de la thermodynamique.

La connaissance de la variation de S au cours d'une transformation ne donne une indication sur le sens de l'évolution du système **que si celui-ci évolue en système isolé.**

VIII/ Le troisième principe

A la température du zéro absolu : $T=0^\circ\text{K}$, l'entropie d'un corps pur simple ou composé est nulle.

Le troisième principe fixe **une origine** à l'entropie contrairement aux autres fonctions d'état.

$$\Delta S = \int_0^T dS = S_T - S_0$$

Donc $\Delta S = S_T$ avec $S_0 = 0$

L'entropie S_T d'un corps pur à la température T s'appelle l'entropie absolue. Elle s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Remarque : Les valeurs de l'entropie absolue sont données dans des tables à la température de référence de 298K (elles ne sont pas à savoir par coeur en cas de besoin elles seront fournies !)

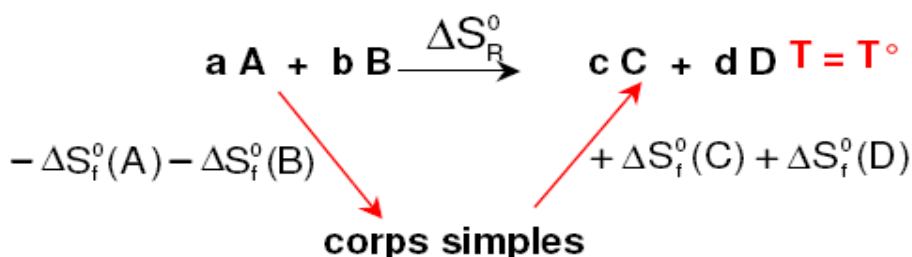
1/ Variation de l'entropie ΔS_R au cours d'une réaction chimique

Les entropies molaires absolues de formation des corps purs S_f^0 sont **des grandeurs mesurables.**

A la différence de $\Delta_f H^0$, S_f^0 d'un corps simple **n'est pas nulle.**

*Exemple : $\Delta_f H^0 \text{ C (graphite)} = 0$
 $S_f^0 \text{ C (graphite)} = 5,72 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$*

C'est la création d'entropie produite par le chauffage d'une mole de C (graphite) de $T = 0 \text{ K}$ à $T = 298 \text{ K}$.



$\Delta S_f^0(\text{A}) = S^0(\text{A}) - \Sigma(S^0 \text{ des éléments constituant A})$

La loi de Hess nous permet d'écrire :
 $\Delta S^0_R = \sum \Delta S^0_f(\text{Produits}) - \sum \Delta S^0_f(\text{Réactifs})$

Exemple : $1N_2 + 3H_2 \Rightarrow 2NH_3$ à $T=T^0$
 $\Delta S^0_R = 2\Delta S^0_f(NH_3) - 1\Delta S^0_f(N_2) - 3\Delta S^0_f(H_2)$
 $\Delta S^0_R = -199,3 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

IX/ L'enthalpie libre ou fonction de Gibbs



S nous donne un **critère d'évolution des systèmes isolés** donc à énergie constante. Dans les conditions les plus fréquentes le système **échange** de l'énergie avec l'extérieur. Il faut donc ajouter un critère énergétique selon lequel un système tend vers l'énergie minimale.

Il s'agit de **G : l'enthalpie libre**. Ce qu'on étudie n'est pas G en lui-même mais **le signe de ΔG** .

Le second principe permet de définir un critère d'évolution d'un système avec $S_i \geq 0$

$$dS = dS_e + dS_i \text{ ou } dS = dQ/T + dS_i$$

$$\text{d'où } TdS = dQ + TdS_i$$

$$\text{or: } dH = dQ + dW' + VdP$$

à pression et température constantes et en considérant uniquement le travail des forces de pression (c'est-à-dire $W'=0$) alors $dH = dQ$

$$\text{donc } -TdS_i = dH - TdS$$

1/ Définition

On définit **$G = H - TS$** comme la fonction **enthalpie libre**

$$dG = dH - TdS - SdT$$

A pression et température constantes, on peut éliminer toutes les variations de **pression** et/ou de **température** car elles sont nulles

$$dG = dH - TdS$$

$$\text{et } -TdS_i = dH - TdS$$

$$\text{Donc } dG = -TdS_i$$

Dans une transformation à température et pression constante : $dG = -TdS_i$

En cas de réaction **réversible** : $dS_i = 0$ donc $dG = 0$ d'où **G est constante**.

En cas de réaction **irréversible** : $dS_i > 0$ donc $dG < 0$ d'où **G est décroissante**.

G ne peut que décroître ou rester constante.

G comme H ou U est défini par rapport à un **état standard**.

On ne peut que mesurer **ses variations**.

Exemple : Variation de l'enthalpie libre dans une transformation thermomécanique réversible : détente isotherme d'un gaz parfait (à température constante)

On part d'un état initial avec P_1, V_1 et T pour aller vers un état final avec P_2, V_2 et T .

La température est constante donc $dG = dH - TdS$

$$dH = dU + PdV + VdP \text{ et } dU = dQ - PdV$$

$$dH = dQ + VdP$$

donc $dG = dQ + VdP - TdS$

$dS = dQ/T + dS_i$ avec $dS_i = 0$

On a donc $dG = dQ + VdP - TdS$ et $dS = dQ/T$

Donc $dG = VdP$

$$G_{P_2,T} - G_{P_1,T} = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

avec $V = RT/P$

$$G_{P_2,T} - G_{P_1,T} = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

On a donc

$$G_{P_2,T} - G_{P_1,T} = RT \ln P_{2,T} / P_{1,T}$$

Si $P_{1,T} = 1 \text{ atm}$ (état standard) : $G_{1,T} = G_T^\circ$

et $P_{2,T} = P$ (quelconque) :

$$G_{P,T} = G_T^\circ + RT \ln P$$

G_T° : enthalpie libre molaire standard

$$n_i G^\circ T(i) + n_i RT \ln P_i$$

X/ Réaction chimique à P et T constantes

Une réaction chimique met en jeu différents types d'énergie :

- **Thermique** (chaleur de réaction) : Q_p et Q_v
- **Thermomécanique** (travail des forces de pression) : W
- **Chimique** : W'

Dans le cas d'une réaction chimique : $W' = 0$

1/ Calcul de dG à P et T constante et $W' = 0$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = dQ - PdV + dW' + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = dQ + dW' + VdP - TdS - SdT$$

A température et pression constante on élimine les membres concernant les variations de ces dernières.

D'où $dG = dQ + dW' - TdS$ avec $dS = dQ/T + dS_i$

$$dG = dQ + dW' - T(dQ/T + dS_i)$$

$$\text{Donc } dG = dW' - TdS_i$$

a/ Transformation réversible

En cas de **transformation réversible** : $dS_i = 0$ donc $dG = dW'$

ΔG représente donc la quantité d'énergie pouvant être échangée avec l'extérieur sous une autre forme que thermomécanique

b/ Transformation irréversible

En cas de transformation **irréversible** : $dS_i > 0$ donc **$dG < dW'$**

Dans ce cas, l'énergie pouvant être échangée avec l'extérieur, c'est-à-dire utilisable pour effectuer une transformation à l'extérieur du système est **inférieure au travail autre que thermomécanique**. La quantité d'énergie « **perdue** » ne pouvant être échangée avec l'extérieur a été utilisée pour créer de **l'entropie à l'intérieur du système**.

2/ Interprétation

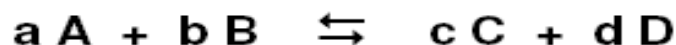
La variation de G représente **l'énergie que l'on peut retirer d'une transformation sous une autre forme que thermique ou thermomécanique**. Elle est **maximum quand la transformation est réversible**.

Pour une réaction chimique à température et pression constantes, c'est l'énergie chimique qui résulte du **changement de composition du système**.

Si la transformation est spontanée (c'est-à-dire irréversible), cela représente la **différence entre un état instable (constitué des réactifs) et un état plus stable (constitué des produits)**.

Le sens du déplacement traduit une **différence de potentiel chimique** entre l'état initial et l'état final.

3/ Notion d'avancement ξ



Côté réactifs :

$$n_A = n_A^0 - a\xi$$

$$n_B = n_B^0 - b\xi$$

Côté produits :

$$n_C = n_C^0 + c\xi$$

$$n_D = n_D^0 + d\xi$$

avec ξ la **quantité de matière transformée** par rapport à l'état initial.

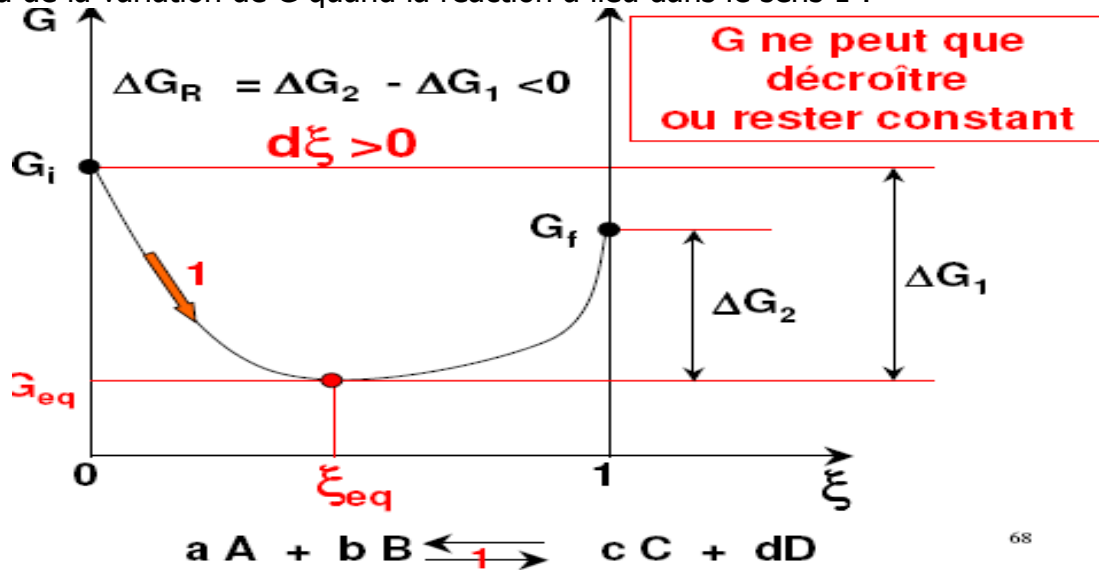
Remarque : ξ est en quelque sorte le x utilisé au lycée.

$$Ex : dn_A = -ad\xi \text{ et } dn_C = cd\xi$$

On généralise en comptant **positivement les coefficients stoechiométriques des produits** et **néativement les coefficients stoechiométriques des réactifs**

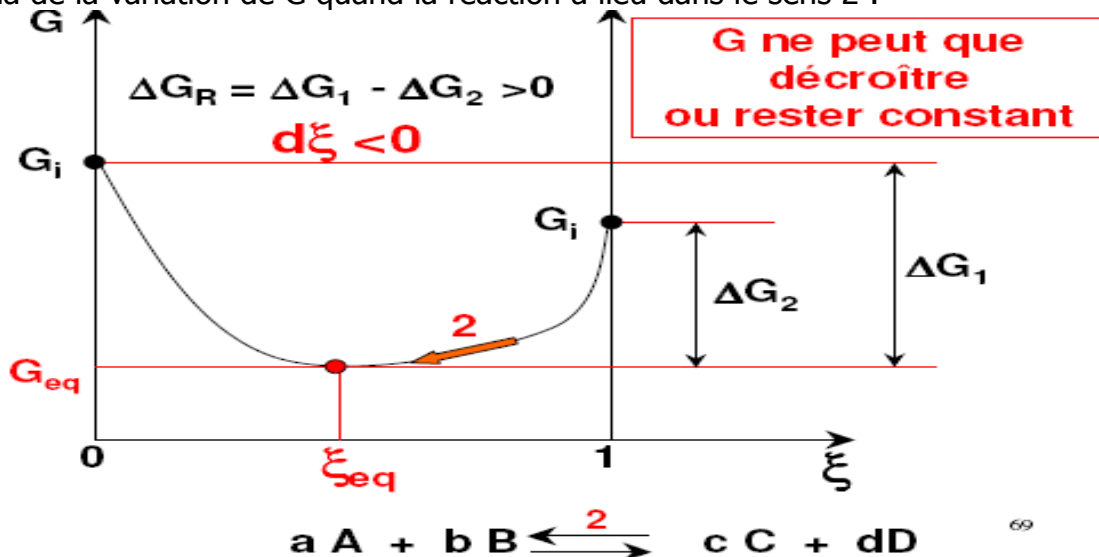
$$dn_i = \nu_i d\xi$$

Schéma de la variation de G quand la réaction a lieu dans le sens 1 :



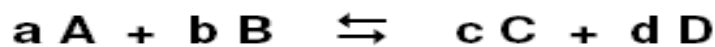
68

Schéma de la variation de G quand la réaction a lieu dans le sens 2 :



69

XI/ Notion de potentiel chimique



G est une **fonction d'état**. Les variables sont T, P et n_i (nombre de moles du constituant i). On peut donc écrire que $G = f(T, P, n_i)$

La différentielle totale exacte s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

A température et pression constante, dG se réduit à :

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Le terme μ_i est le **potentiel chimique** du constituant i avec

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)$$

et $dG = \sum \mu_i dn_i$

1/ Interprétation

Le potentiel chimique représente la **quantité d'énergie que l'on peut retirer du système sous une autre forme que thermique et mécanique** au cours d'une transformation.

Le potentiel chimique μ_i est une grandeur **intensive**. Il se mesure en **J.mol⁻¹ ou en kJ.mol⁻¹**.

Le potentiel chimique d'un constituant i s'exprime sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

a_i correspond à **l'activité du constituant i**. C'est une grandeur **sans dimension** (*très important dans les exercices de vérifier que l'activité est bien sans dimensions*) reliée à la variable d'état Y pour exprimer la composition du système.

On pose $a_i = Y_i / Y_{ref}$

a/ Pour les gaz

Pour les gaz, Y_i représente la pression partielle P_i et Y_{ref} la pression de l'état standard c'est-à-dire $P_{ref} = 1 \text{ atm}$.

Pour la valeur $P_i = 1 \text{ atm}$ (et uniquement dans ce cas !!), on a simplement :

$$\mu_i = \mu_{i,ref} = \mu_i^0$$

μ_i^0 est donc le **potentiel chimique standard** à P_0 et T (298K)

b/ Pour les gaz parfaits

Pour un mélange de gaz parfaits, le potentiel chimique du constituant i s'exprimera par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

$$n_i G_{T, P_i} = n_i G^0_T(i) + n_i RT \ln P_i$$

Soit l'enthalpie libre d'un gaz parfait au cours d'une transformation réversible à température constante.

On voit que μ s'identifie à l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i et μ_i^0 à l'enthalpie libre molaire standard du constituant i.

c/ Pour les solutions diluées

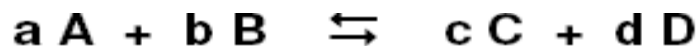
Pour les solutions diluées, la variable d'état Y est la **concentration molaire**.
La concentration de référence est C_{ref} et est égale à **1 mol/L**.

L'activité du solvant (l'eau pour les solutions aqueuses) sera **toujours égale à 1** pour les solutions diluées.

Pour un soluté i à la concentration C_i , le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i$$

2/ Quotient de réaction – Loi d'action de masse



En considérant les variables : $G = f(T, P, \xi)$, on peut écrire :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi$$

A température et pression constantes :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi$$

Avec $dG = \sum \mu_i dn_i$ et $dn_i = v_i d\xi$

Donc **$dG = \sum \mu_i v_i d\xi$**

On en déduit que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \mu_i v_i$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} &= \sum_i v_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} &= \left(\sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i \ln a_i \right) \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} &= \left(\sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i^{v_i} \right) \end{aligned}$$

puis

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} &= \left(\sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i^{v_i} \right) \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} &= \left(\sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \right) \end{aligned}$$

$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

On compte positivement les coefficients stoechiométriques des produits et négativement les coefficients stoechiométriques des réactifs :

$$\prod a_i^{v_i} = \frac{[C]^c [D]^d}{[B]^b [A]^a}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}\right)$$

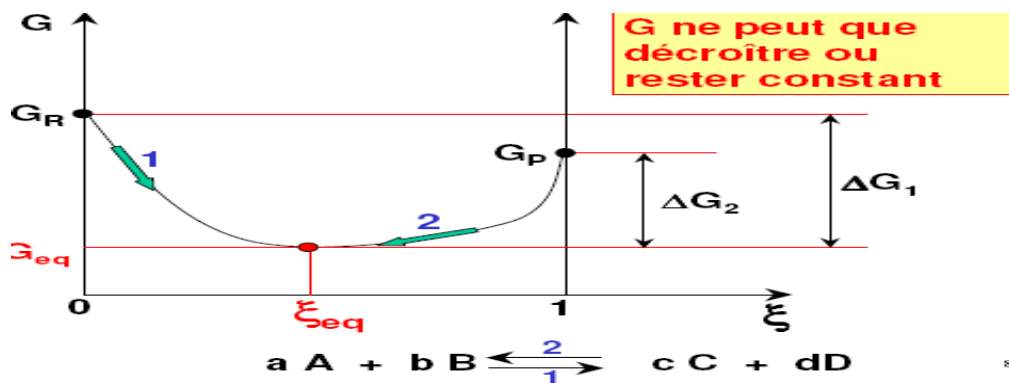
$$\Delta G_T^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_T^0 = \sum_i v_i \mu_i^0$$

Pour l'état de référence ($a_i=1$) :

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

avec : $\prod a_i^{v_i} = \Omega$

On obtient donc : $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Omega$



A l'équilibre :

$$\Delta G = 0 \text{ et } \Omega = K$$

Le **quotient de la réaction** Ω est donc constant. On le nomme alors K et il correspond à la **constante de la réaction**.

On note donc :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

C'est la **loi d'action de masse**.