

Thermodynamique

- Introduction
- L'énergie interne
- Le premier principe de la thermodynamique
- L'enthalpie
- L'enthalpie standard de réaction
- Les deuxième et troisième principes de la thermodynamique
- L'entropie
- L'énergie de Gibbs

Ce qu'il faut savoir (thermodynamique)

- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et produits, de la loi de Hess et des enthalpies de dissociation des liaisons chimiques
- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ à partir des entropies standard des réactifs et des produits.
- Estimer le signe de $\Delta_r S^0$ en comparant le nombre de moles de gaz dans les réactifs et les produits
- Calculer l'énergie de Gibbs standard de réaction $\Delta_r G^0$ à partir des valeurs de $\Delta_f G^0$
- Calculer l'énergie de Gibbs standard de réaction $\Delta_r G^0$ à partir des valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$
- Savoir si une réaction est spontanée ou non aux conditions standard en considérant les valeurs de $\Delta_r G^0$
- Quantifier l'influence de la température sur la spontanéité d'une réaction

Thermodynamique classique

- développée au XIXème siècle pour étudier le rendement des machines à vapeur
- décrit les propriétés macroscopiques des systèmes à l'équilibre
- se base sur 3 (ou 4) principes et des relations mathématiques simples

Toutefois peut être assez difficile à appliquer correctement:

- jungle des conventions (signes) et des définitions
- définition rigoureuse et consistante des limites du système

Thermodynamique statistique:

interprétation moléculaire de la thermodynamique classique

Particularités de la thermodynamique chimique

1) On considère un nombre réduit de fonctions et on s'intéresse à leur variation lors d'une réaction chimique

$\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$ calculés à partir des valeurs tabulées

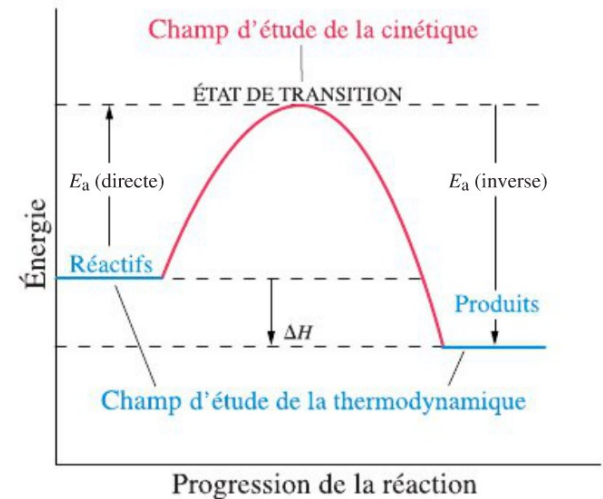
$\Delta_f H^0$, S^0 , $\Delta_f G^0$ mesurées dans des conditions standard

(réactifs et produits purs dans l'état standard, 1 bar, généralement à 298 K)

2) interprétation moléculaire de ces fonctions (en particulier pour l'entropie) : thermodynamique statistique

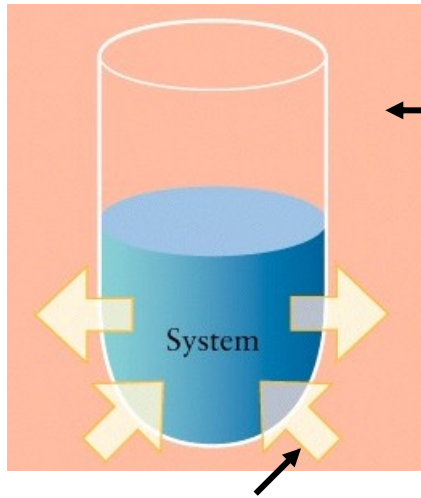
3) Ces fonctions sont des variables d'état.

Leur valeur ne dépend pas du chemin parcouru mais uniquement de l'état initial et de l'état final du système



Avec l'aide de table de données thermodynamiques, on pourra, par le calcul, prévoir si une réaction est spontanée et déterminer la composition de l'équilibre. On pourra aussi savoir comment va évoluer l'équilibre si on modifie certaines conditions (température, pression)

Systeme, environnement, univers

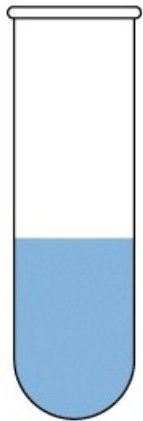


Système : milieu réactionnel (chimie)

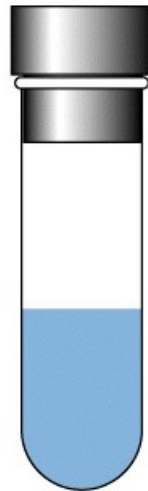
Environnement : ce qui est à l'extérieur du système

Univers : ensemble du système et de son environnement

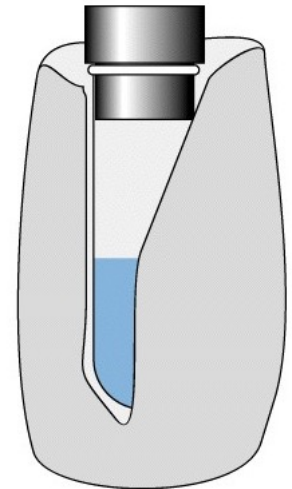
Différents types de systèmes



Ouvert : peut échanger de l'énergie et de la matière



Fermé : peut échanger de l'énergie mais pas de la matière



Isolé : ne peut échanger ni énergie ni matière

Quelques définitions

Fonction d'état

- Décrit l'état du système.
- Ne dépend que de l'état du système et est indépendante de la manière dont cet état a été atteint.

Fonctions d'état:

Altitude

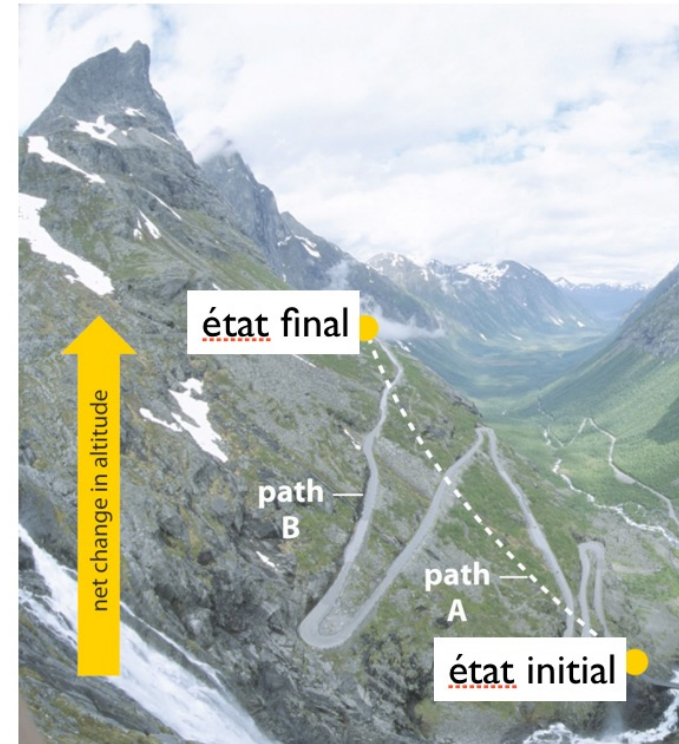
Énergie potentielle

Le travail fourni, le temps, la chaleur dissipée ne sont pas des fonctions d'état

Equation d'état

➡ Relation qui lie des variables d'état entre elles

$$PV = nRT$$



Energie interne U

Pour une **quantité donnée** de substance (échantillon):

U = somme de toutes les énergies des entités élémentaires du système.

C'est l'énergie intrinsèque du système (énergie potentielle et cinétique).

(Ne contient pas l'énergie cinétique ou potentielle du système macroscopique)

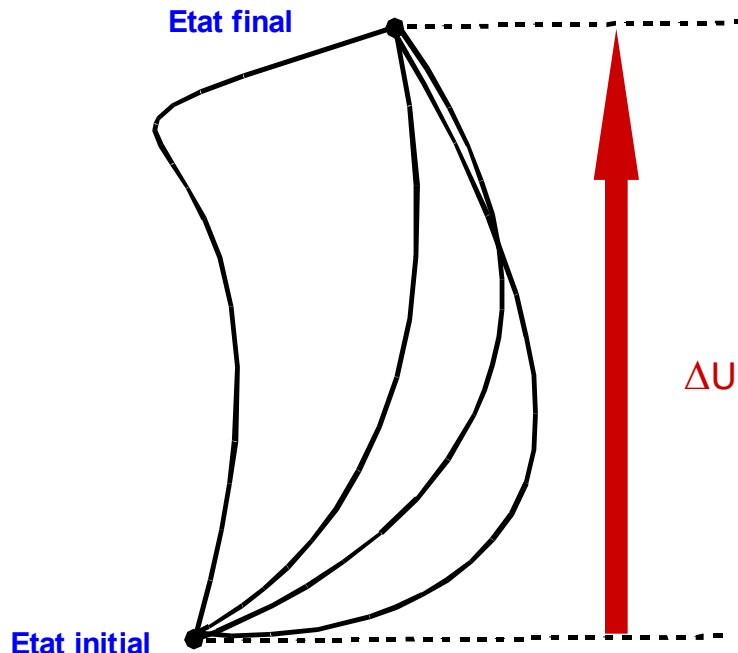
On étudie les variations
d'énergie interne



Energie interne U

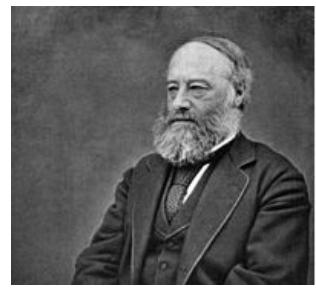


Valeur absolue: pas mesurable
On mesure le changement ΔU .



La variation d'énergie interne ΔU est
indépendante du chemin suivi pour passer
d'un état initial à un état final.

Premier principe de la thermodynamique



James Prescott Joule
1818-1889

Durant une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni.

$$\Delta U = W + Q$$

variation d'énergie interne du système ←

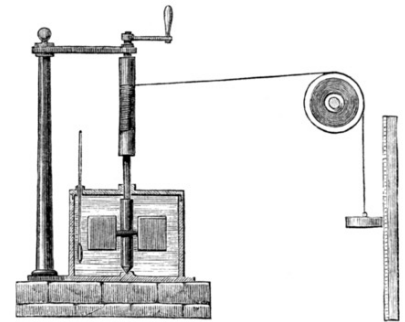
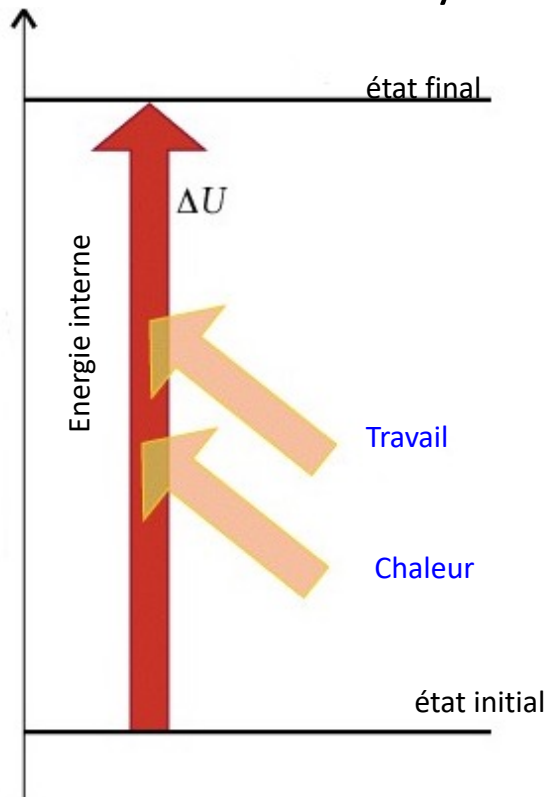
→ énergie fournie **au système** sous forme de **chaleur** (transfert d'énergie sous forme d'agitation de molécules)

énergie fournie **au système** sous forme de **travail**

L'énergie est conservée.
Elle ne peut être ni créée ni détruite.

Convention (signes):

L'énergie (sous forme de travail ou de chaleur) fournie au système est dénotée positivement



Appareil pour mesurer la quantité de chaleur associée à un travail mécanique

Première loi de la thermodynamique

1. $\Delta U_{\text{système}} = Q + W$ (U est une fonction d'état mais pas Q ni W)

ΔU ne dépend pas du chemin entre l'état initial et final contrairement à la chaleur Q et au travail W

Chaleur fournie à un système + le travail réalisé sur un système = augmentation de l'énergie interne d'un système

En considérant l'environnement, on peut écrire les 2 corollaires suivants:

Corollaire 1: Conservation de l'énergie

$$\Delta U_{\text{environnement}} = -Q - W$$

chaleur fournie à l'environnement par le système et le travail fait par le système sur l'environnement

Corollaire 2:

$$\Delta U_{\text{univers}} = \Delta U_{\text{système}} + \Delta U_{\text{environnement}} = 0$$

L'énergie de l'univers est constante (l'énergie interne de tout système isolé est constante)

Mesure de la variation d'énergie interne ΔU

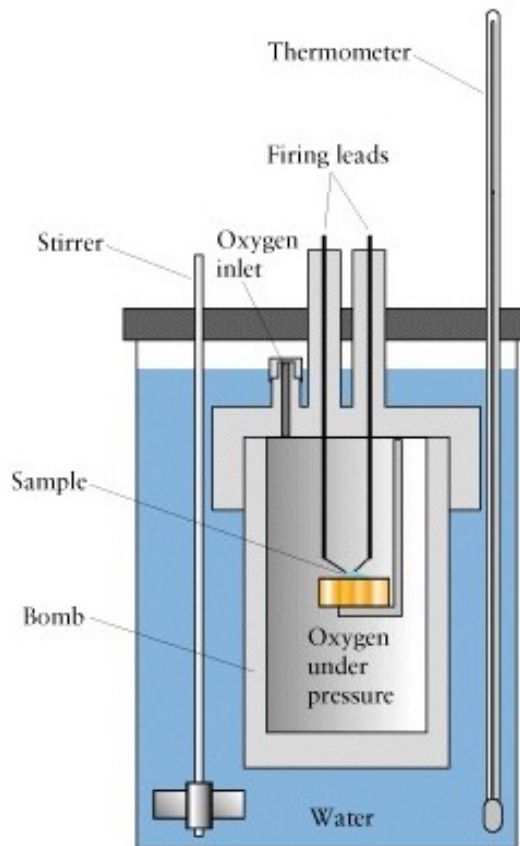
Réaction à volume constant

➡ Réaction isochore $V = \text{const.} \Rightarrow W = -p\Delta V = 0$

Pas d'expansion du gaz
contre l'atmosphère
environnante:

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$



On détermine la variation d'énergie interne ΔU , par simple **mesure de la chaleur** fournie ou absorbée par le système Q_v à volume constant

Bombe calorimétrique

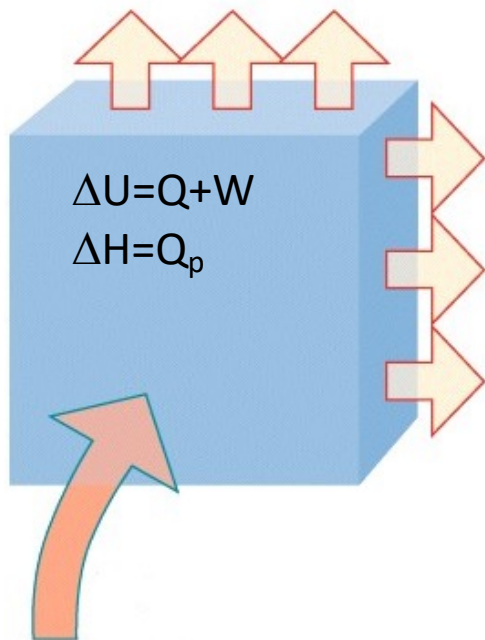
l'énergie libérée sous forme de chaleur se répand dans l'eau \Rightarrow mesure de ΔT donne $\Delta U_{\text{sys}} = Q_v = C_v \Delta T$
 C_v = capacité calorifique de la bombe calorimétrique à volume constant

Energie Interne $U \Leftrightarrow$ Enthalpie H

Les réactions chimiques sont étudiées plutôt à **pression constante** (1bar).

A pression constante, un travail $W = -P \cdot \Delta V$ est fourni (perdu) par le système (ce travail est compté négativement lorsque le volume augmente d'où le signe négatif).

$W = -P\Delta V$: énergie perdue par le système sous forme de travail
Lorsque V augmente



Q = énergie fournie au système sous forme de chaleur

Definition de l'enthalpie H (fonction d'état)

$$H = U + PV \text{ (pression, volume du système)}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \text{ (pour } \Delta P = 0 \quad P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} = P)$$

$$\text{Avec } \Delta U = W + Q = -P\Delta V + Q \quad (\text{premier principe})$$
$$\text{donc } \Delta H = Q_p$$

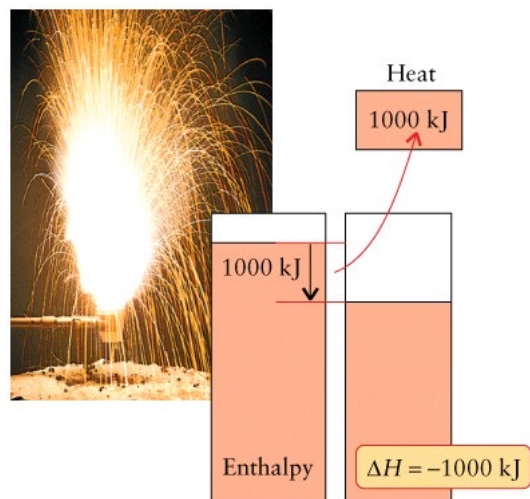
La variation d'enthalpie du système ΔH est égale à la chaleur Q_p fournie au système, à pression constante.

On la mesure par calorimétrie avec l'équation
 $\Delta H_{\text{sys}} = Q_p = C_p \Delta T$ où C_p est la capacité calorifique à pression constante

Processus exothermique

- ➡ Processus qui libère de la chaleur
- ➡ A pression constante,
Processus exothermique : $\Delta_r H < 0$

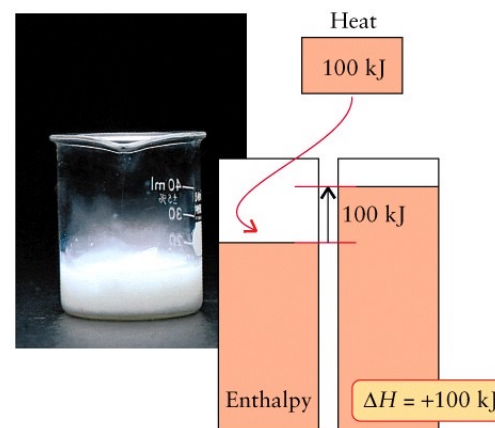
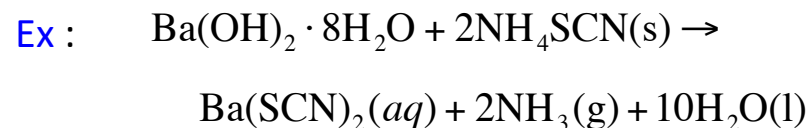
Ex : réaction de la thermitite



Le dégagement de chaleur fait fondre le métal qui est produit dans la réaction

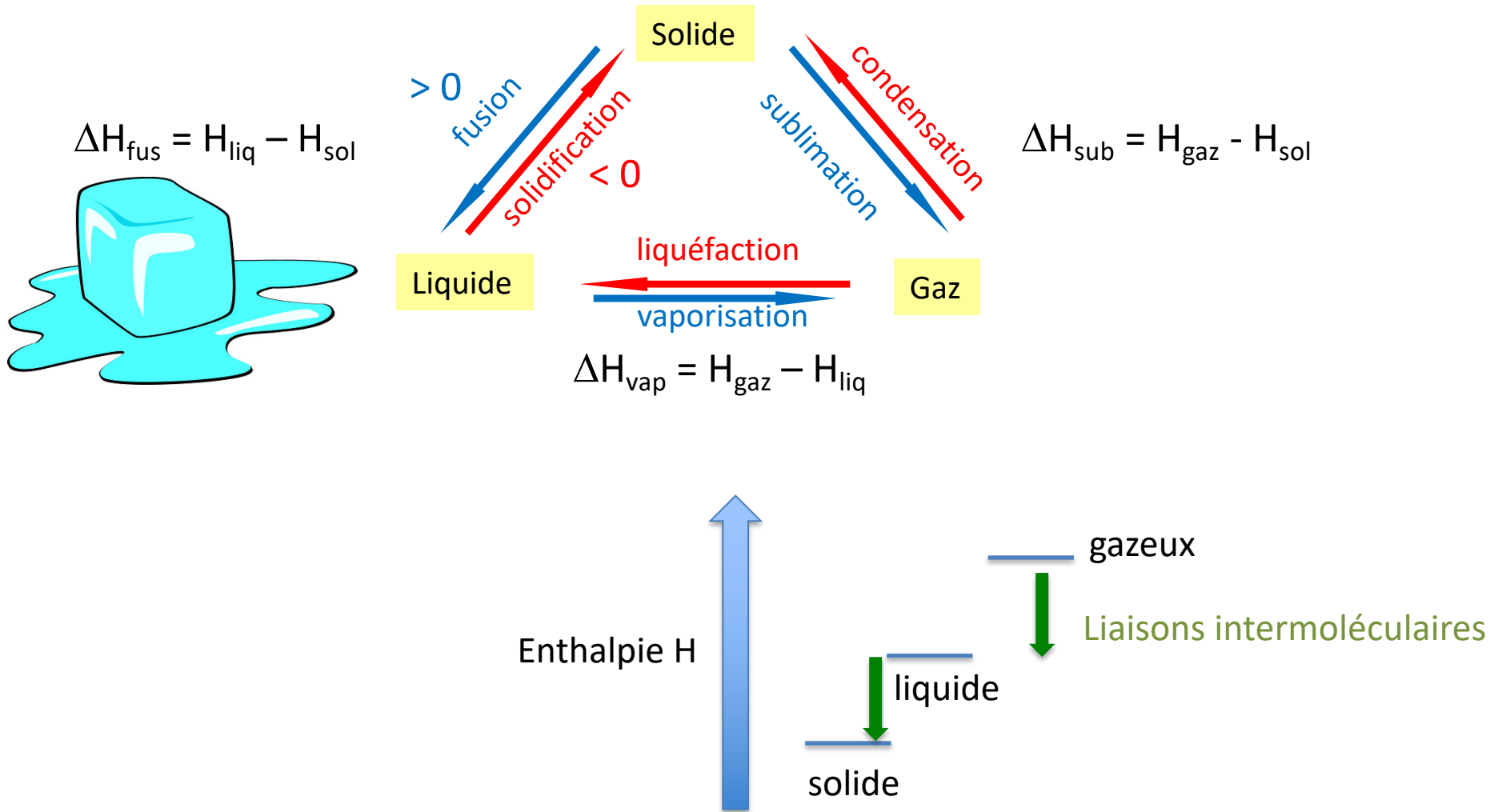
Processus endothermique

- ➡ Processus qui absorbe de la chaleur
- ➡ A pression constante,
Processus endothermique : $\Delta_r H > 0$



La vapeur d'eau atmosphérique est condensée en givre sur la paroi extérieure du bécher

Enthalpie des changements d'états



Pourquoi, les substances ne sont elles pas toutes sous forme solide?

Comment calculer l'enthalpie d'une réaction $\Delta_r H^0$ à partir de données thermodynamiques tabulées

Il faut mesurer dans des conditions standardisées (1 bar, 1 mol de substance pure à une température de référence: 298 K): $\Delta_r H^0$

et définir une enthalpie de référence

1. Enthalpies standard de formation
2. Loi de Hess
3. Enthalpies de liaison

Conditions standard

Etat de référence: tous les réactifs et les produits sont purs (séparés):

Gaz: 1 bar (anciennement 1 atm)

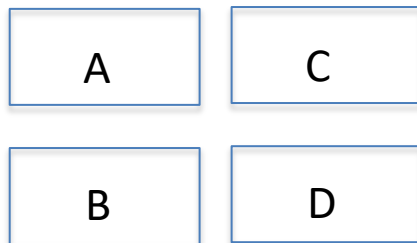
Solution: 1 mol/L

Solide/liquide pur: 1 mol

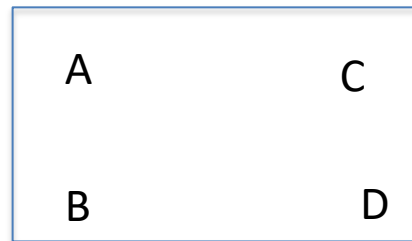
La température ne fait pas partie des conditions standard

mais on doit définir une température de référence (souvent 298 K en thermodynamique).

Il existe un état standard pour chaque température.



État standard



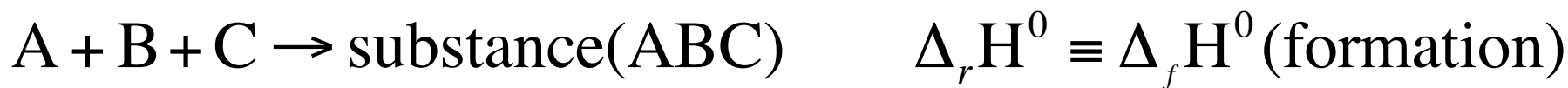
Le mélange réactionnel n'est pas un état standard

Méthode 1:

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ (kJ/mol)

L'enthalpie standard de formation d'un composé est la variation d'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de composé à partir des éléments dans leur état de référence*.

*état de référence, c'est l'état le plus stable à une pression de 1 bar et à une température T (généralement prise à 298 K)



pour une mole ABC à 1 bar et 298 K

$\Delta_f H^0$ est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.

Ex : $\Delta_f H^0 (\text{N}_2(\text{g})) = 0$

$\Delta_f H^0 (\text{C(s, graphite)}) = 0$

$\Delta_f H^0 (\text{C(s, diamant)}) = +1.9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^0 (\text{C(s, C}_{60}\text{)}) = + 41 \text{ kJ/mol}$

Exemple: Mesure de l'enthalpie de formation de CO₂(g)

On fait la réaction suivante dans un calorimètre:
formation de 1 mol CO₂ (g) à partir des éléments (ici C et O
dans leur état de référence)



1 mole de carbone (graphite) réagit avec un excès d'oxygène gazeux (O₂) à une pression de 1 bar et une température de 298 K pour produire une mole de CO₂ à une pression de 1 bar et 298 K

Dans ce cas, la pression externe reste égale à 1 bar pendant toute la réaction. Le volume ne change pas mais la température de l'environnement (et du système) augmente pendant la réaction exothermique. Cette variation de température est mesurée dans un calorimètre à pression constante et reliée à l'enthalpie selon la relation $\Delta_r H^0 = C_p \Delta T$

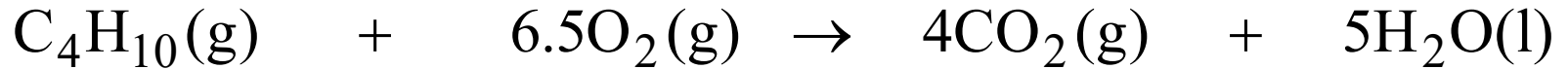
Enthalpies molaires standards (P= 1 bar) de formation à 298 K

Composé chimique	(kJ/mole)
CO ₂ (g)	-393.5
NH ₃ (g)	-46.1
CH ₄ (g)	-74.6
C ₂ H ₆ (g)	-84.7
C ₃ H ₈ (g)	-103.88
C ₄ H ₁₀ (g)	-126.2
H(g)	218
O(g)	249.28
O ₂ (g)	0
C (graphite)	0
C (diamant)	1.92
H ₂ O (liquide)	-285.8
H ₂ O (gaz)	-241.8



L'enthalpie standard (molaire) de réaction $\Delta_r H^\circ$

Calculer l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion du butane, C_4H_{10} , à 298 K et 1 bar (conditions standard).



$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i=1}^p v_i \Delta_f H_i^\circ (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r v_j \Delta_f H_j^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H^\circ [CO_2(g)] + 5\Delta_f H^\circ [H_2O(l)] - \Delta_f H^\circ [C_4H_{10}(g)]$$

$$\Delta_r H^\circ = 4(-393.5) + 5(-285.8) - (-126.2) = -2876.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ = -2876.8 \text{ kJ/mol butane}$$

Méthode 2: Loi de Hess

ΔH^0 : l'enthalpie est une variable d'état et ne dépend que des états initial (i) et final (f)

Donc le changement d'enthalpie d'une réaction est toujours le même, que la réaction se produise en une ou plusieurs étapes

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \dots$$

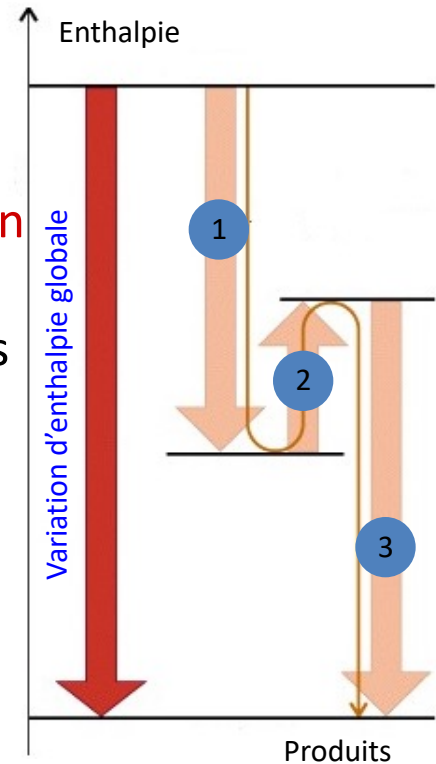
Si la réaction peut être découpée en trois étapes, l'enthalpie de la réaction globale est la **somme des enthalpies de réaction** de ces trois étapes.

Ces étapes n'ont pas nécessairement besoin d'être réalisables au laboratoire.

$$\Delta H (\text{réaction directe}) = - \Delta H (\text{réaction inverse})$$



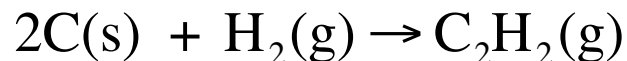
Germain H Hess
1802 - 1850



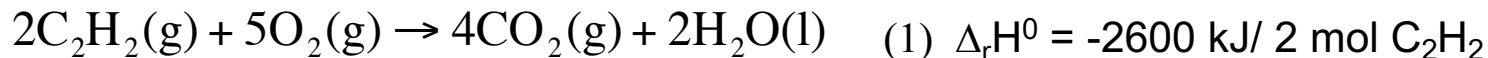
Calcul de $\Delta_r H^0$ par la loi de Hess

Exemple

Réaction de formation de l'éthyne



Données



La combinaison suivante des réactions 1 à 4 redonne la réaction de formation de l'éthyne.

$$(-1 \times (1) + 4 \times (2) + (3) - 2 \times (4)) \div 2$$

Ce qui nous permet de calculer l'enthalpie molaire de réaction de formation de l'éthyne à partir des valeurs de $\Delta_r H^0$ de chaque réaction

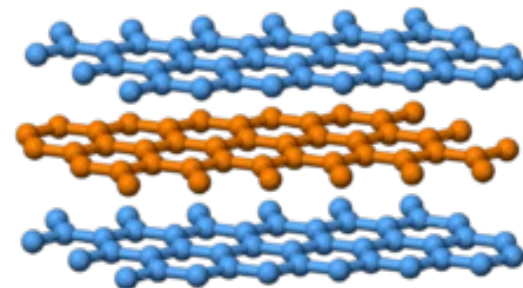
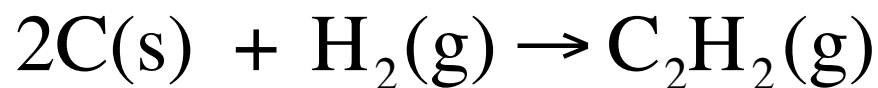
$$(-1 \times (-2600) + 4 \times (-393.5) + (-484) - 2 \times (44)) \div 2 = 227 \text{ kJ/mol éthyne}$$

Méthode 3:

Calcul de $\Delta_r H^0$ à partir des enthalpies de liaisons:

méthode très simple mais moins précise

$$\Delta H_r^0 = \sum H_L(\text{réactifs}) - \sum H_L(\text{produits})$$



graphite

Pour créer du C_2H_2 à partir du C(s) et $\text{H}_2(\text{g})$ il faut:

Vaporiser deux moles $\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$: +2(717 kJ/mol)

Casser une liaison H-H: +436 kJ/mol

Former une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$: -812 kJ/mol

Former deux liaisons C-H: 2(-414)kJ/mol

$$\Delta_r H^0 = 230 \text{ kJ/mol}$$

REMARQUE: différence entre la somme des énergies des liaisons à rompre (réactifs)
– somme des énergies des liaisons à faire (produits)

Enthalpie de dissociation de liaison

Liaisons simples [kJ mol⁻¹]

Toujours positive !

	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si
Br	193	285	219	249	366	178		201	264	218	330
C	285	344	328	485	414	228	286	358	264	289	307
Cl	219	328	243	255	432	211	192	206	322	271	400
F	249	485	255	158	567	280	278	191	490	327	597
H	366	414	432	567	436	298	391	463	322	364	323
I	178	228	211	280	299	151		201	184		234
N		286	192	278	391		159	214			
O	201	358	206	191	463	201	214	143	363		466
P	264	264	322	490	322	184		363	198		
S	218	289	271	327	364					266	293
Si	330	307	400	597	323	234		466		293	226

Doublees liaisons [kJ mol⁻¹]

C = C	614
C = N	615
N = N	418
O = O	464
C = O (dans CO)	1080
C = O (dans autres)	724

Triples liaisons [kJ mol⁻¹]

C ≡ C	812
C ≡ N	890
N ≡ N	945

Récapitulatif: thermo

1. Thermodynamique chimique décrite à l'aide de quelques fonctions d'état
On a déjà vu l'énergie interne U et l'enthalpie H

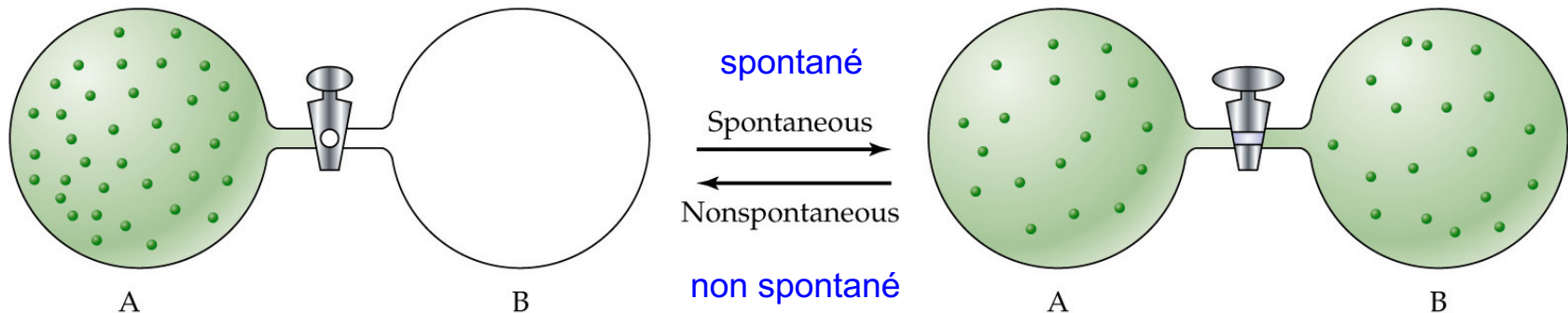
2. On a vu 3 façons de calculer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$
à partir des enthalpies tabulées de formation
à partir des enthalpies de réactions connues grâce à la loi de Hess
à partir des enthalpies de dissociation de liaison

1. L'entropie S , les 2^{ème} et 3^{ème} principes de la thermodynamique
2. L'enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs, G

Premier principe de la thermodynamique: limitations

Direction d'une réaction spontanée

Le premier principe ne permet pas de déterminer la direction d'une réaction chimique : **critères de spontanéité**. D'après le premier principe, la quantité d'énergie disparue sous une forme est égale à la quantité d'énergie qui apparaît sous une autre forme : ne s'oppose pas au retour à l'état initial.



Pour un gaz **parfait**, U ne dépend que de la température: $\Delta U = 0$ ($\Delta H = 0$)

Le premier principe ne s'oppose pas au retour à l'état initial.

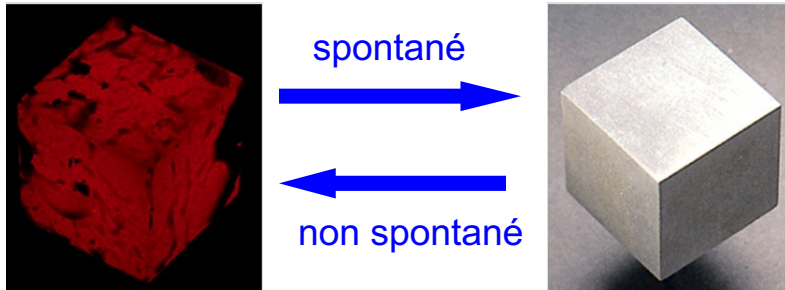
Processus **spontané** : a tendance à se produire sans influence extérieure
Processus **non spontané** : ne se produit que s'il est provoqué

Définition thermodynamique de l'entropie S

Pour un système dans lequel une quantité de chaleur Q est échangée de manière réversible, à la température T :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \text{en J/K}$$

processus spontané = processus irréversible



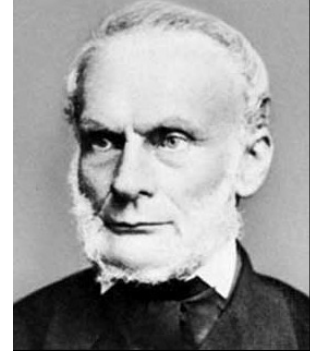
Bloc de métal chaud se refroidit spontanément

→ l'énergie de ses atomes tend à se disperser dans le milieu extérieur

Evolution inverse :
permise par le premier principe,
mais pas réalisée dans la réalité.

- Mesure le désordre d'un système
- Donne un critère pour la spontanéité d'un processus
- (irréversibilité du temps)

Deuxième principe de la thermodynamique



Rudolf Clausius
1822 - 1879

Une transformation **spontanée** s'accompagne d'une augmentation totale de l'entropie de l'univers (système + environnement).

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{env}} \quad \Delta S_{\text{uni}} > 0 \quad \longrightarrow \quad \text{spontanée}$$

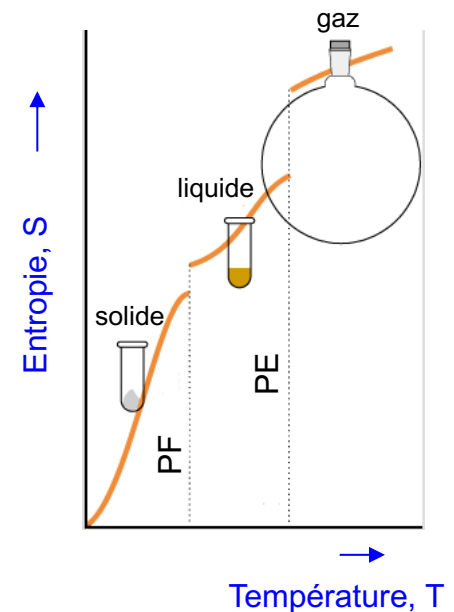
$$\Delta S_{\text{uni}} = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{réversible (équilibre)}$$

L'entropie d'un système **isolé** augmente lors d'un processus irréversible (spontané) et ne change pas lors d'un processus réversible. L'entropie d'un système **isolé** ne diminue jamais.

Augmentation de l'entropie d'une substance:

- par chauffage : augmentation du mouvement des molécules
augmentation du désordre relatif des molécules
- espace : fournir plus d'espace pour disperser les molécules

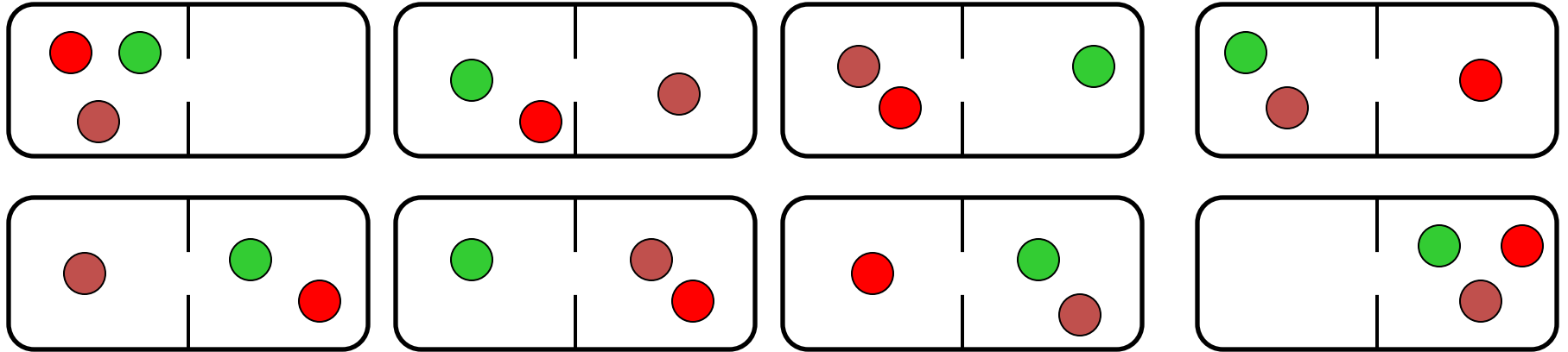
L'entropie d'une substance augmente avec la température
Et lors des transitions de phase (solide liquide et liquide, gaz)



Définition microscopique de l'entropie

$$S = k \ln W \quad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = R/N_A$$

W = nombre d'états microscopiques du système



Tous les atomes à gauche: $W=1 \Rightarrow S = 0$

2 atomes à gauche, 1 à droite: $W=3 \Rightarrow S > 0$

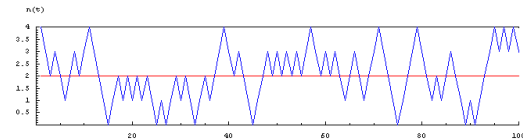
1 atome à gauche, 2 à droite: $W=3$

Tous les atomes à droite: $W=1 \Rightarrow S = 0$

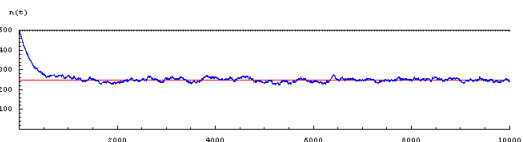
L'entropie augmente avec le nombre d'états microscopiques.

Définition microscopique de l'entropie

Le 2^{ème} principe a donné lieu à une confrontation entre mathématiciens et physico chimistes



N petit,
grosses fluctuations
Retour à l'état initial
possible



N grand,
petites variations autour de
la valeur d'équilibre
Pas de retour à l'état initial
Dans un temps raisonnable

N=500

Pour 1 mole de gaz, il faudrait attendre environ $2^{6.02 \cdot 10^{23}}$ s

Âge de l'univers 15 milliards d'années: $5 \cdot 10^{17}$ s

Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie d'une substance pure, parfaitement cristalline (ordre parfait) est nulle à zéro K.

L'entropie est définie selon une échelle absolue (contrairement à l'énergie interne et à l'enthalpie)

$$S = k \ln W$$

$$S = 0 \text{ lorsque } W = 1$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = R/N_A$$

constante de Boltzmann

R: constante des gaz parfaits
 N_A : nombre d'Avogadro



Ludwig Boltzmann
1844-1906

Difficile à calculer pour des systèmes complexes

On effectue des mesures calorimétriques (de manière réversible et à pression constante)

Soit S_2 l'entropie à la température T_2

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{rev}}{T} = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T}$$

En utilisant le 3^{ème} principe, $S_1 = 0$ et $T_1 = 0$ et en posant $S_2 = S_T$ et $dH = C_p dT$, on obtient la valeur de l'entropie

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Les valeurs de S^0 à 298 K et 1 bar sont généralement tabulées

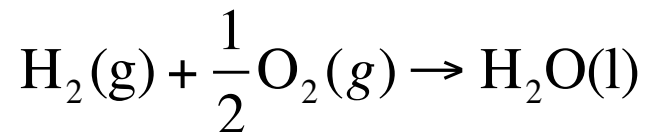
Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

Réactifs (R) \rightarrow Produits (P)

$$\Delta_r S^\circ = \sum n_P (S^\circ)_P - \sum n_R (S^\circ)_R$$

En J/(K mol), n = coefficient stoechiométrique
 S° = entropie molaire standard

Exemple, aux conditions standard à 298 K



$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 69.9 - 130.7 - \frac{1}{2}(205.1) = -163.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

➡ $S^\circ(\text{gaz}) \gg S^\circ(\text{liquides, solides})$

➡ Dans une réaction, une variation du nombre de moles gazeuses prédomine, en général, sur toute autre variation d'entropie.

Entropies molaires standard (25°C)

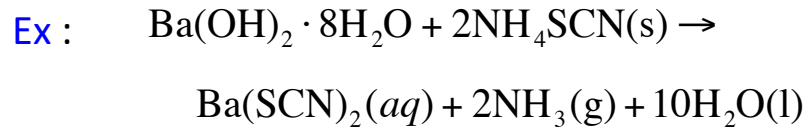
Substance	S°_{m} J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
GASES	
ammonia, NH ₃	192.4
carbon dioxide, CO ₂	213.7
hydrogen, H ₂	130.7
nitrogen, N ₂	191.6
oxygen, O ₂	205.1
LIQUIDS	
benzene, C ₆ H ₆	173.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	160.7
water, H ₂ O	69.9
SOLIDS	
calcium oxide, CaO	39.8
calcium carbonate, CaCO ₃ [*]	92.9
diamond, C	2.4
graphite, C	5.7
lead, Pb	64.8

Processus endothermique

➡ Processus qui absorbe de la chaleur

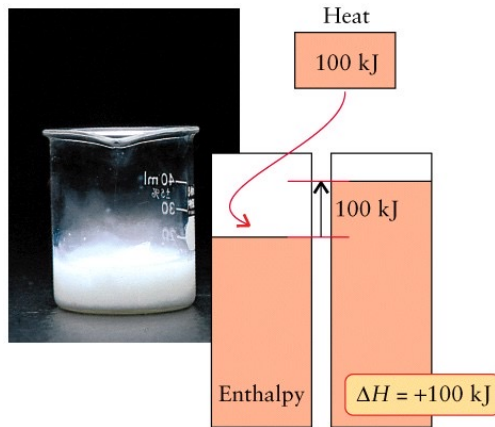
$$\Delta_r H > 0 \text{ mais } \Delta_r S > 0$$

➡ A pression constante,
Processus endothermique :



On ne peut généralement pas mesurer directement la variation d'entropie lors de la réaction car le chemin n'est pas réversible.

On calcule l'entropie de réaction à partir de la différence des entropies molaires std des produits et des réactifs



La vapeur d'eau atmosphérique est condensée en givre sur la paroi extérieure du bécher

Réactifs: 3 moles de solide

Produits:

1 mole de solide

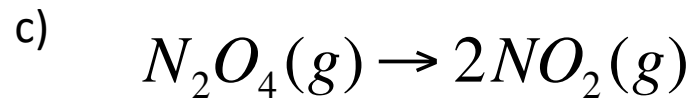
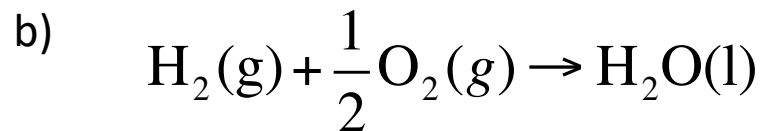
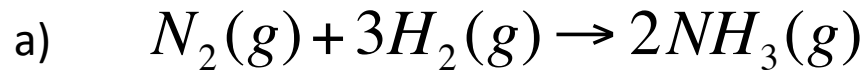
10 moles de liquide

2 moles de gaz

Le terme entropique domine et permet cette réaction

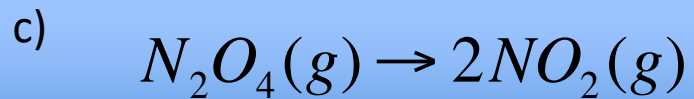
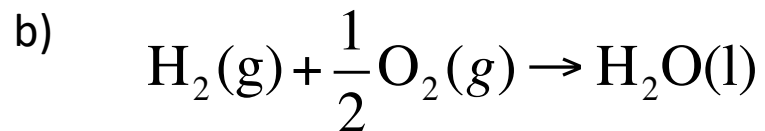
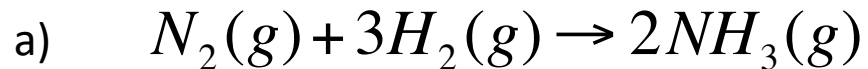
QUESTION

Déterminer la réaction dont l'entropie de réaction standard est positive



QUESTION

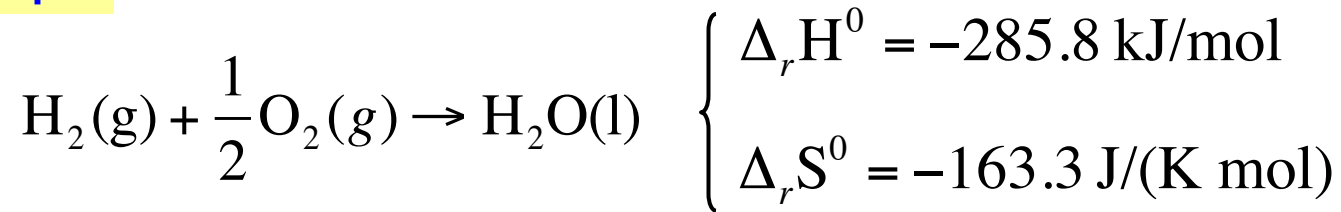
Déterminer la réaction dont l'entropie de réaction standard est positive



Le nombre de mol de gaz augmente lors de la réaction

Prédiction de la spontanéité d'une réaction

Exemple



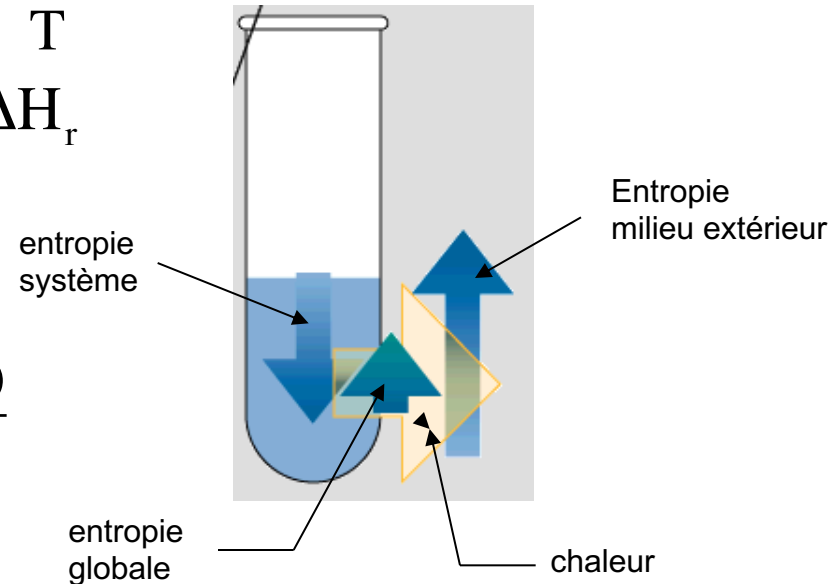
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = \Delta S_r + \frac{Q}{T}$$

or $Q =$ chaleur transférée à l'environnement $= -\Delta H_r$
(pression constante)

Aux conditions standard
et $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_r^0 + \frac{-\Delta H_r^0}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = -163.3 \text{ J/(K mol)} + \frac{285.8 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}}$$
$$= 795.8 \text{ J/(K mol)}$$



$\Delta S_{\text{universe}} > 0 \rightarrow$ réaction spontanée aux conditions standard et à 298 K

Enthalpie libre (énergie de Gibbs): G

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} > 0 \quad \text{réactions spontanées}$$

Pour un système à pression et température constantes

$$P = P_{\text{sys}} = P_{\text{ext}} \text{ et } T = T_{\text{sys}} = T_{\text{ext}}$$

$$\Delta S_{\text{environnement}} = \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta_r S + \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$-T\Delta S_{\text{univers}} = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

on peut calculer la variation totale d'entropie à partir de données ne concernant que le système seul.

Définition d'une nouvelle fonction d'état: $G = H - TS$

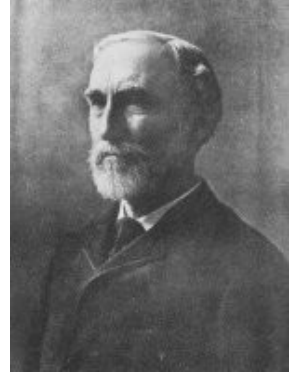
Pour $\Delta T = 0$: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ (et aux conditions standard: $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$)

Processus spontané	➡	$\Delta_r G < 0$	$\Delta_r S + \Delta S_{\text{environnement}} > 0$
--------------------	---	------------------	--

Processus non spontané	➡	$\Delta_r G > 0$	$\Delta_r S + \Delta S_{\text{environnement}} < 0$
------------------------	---	------------------	--

Le processus inverse est spontané

Equilibre	➡	$\Delta_r G = 0$	$\Delta_r S + \Delta S_{\text{environnement}} = 0$
-----------	---	------------------	--



Josiah W Gibbs
1839-1903


Enthalpie libre standard de formation



Réactifs (R) \rightarrow Produits (P)

Enthalpie libre standard de formation, par mole de composé,
Est l'enthalpie libre de la réaction de formation de ce composé à partir des corps simples dans leur forme la plus stable aux conditions standard, 1 bar et 298 K.

L'enthalpie standard de formation des éléments dans leur état de référence est égale à zéro.

$\Delta_f G^0 < 0$  Le composé est stable par rapport aux corps simples

e.g.: $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$; $\Delta_f G^0 = -237 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f G^0 > 0$  Le composé est instable par rapport aux corps simples

e.g.: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$; $\Delta_f G^0 = 209 \text{ kJ/mol}$

Combinaison des enthalpies libres standard de formation dans une réaction chimique

$$\Delta_r G^0 = \sum n_P (\Delta_f G^0)_P - \sum n_R (\Delta_f G^0)_R$$

Enthalpie libre standard de réaction

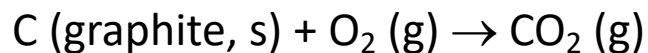
En kJ/mol, n = coefficient stoechiométrique

$\Delta_f G^0$ = enthalpie libre de formation dans les conditions standard

$\Delta_r G^0$: enthalpie libre standard de réaction décrit une réaction où les réactifs dans leur état standard sont transformés en produits dans leur état standard)

Calcul de l'enthalpie libre de formation de CO₂(g)

1 mole de carbone (graphite) réagit avec un excès d'oxygène gazeux (O₂) à une pression de 1 bar et une température de 298 K pour produire une mole de CO₂ à une pression de 1 bar et 298 K



$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0 (\text{CO}_2)$$

car $\Delta_f G^0 (\text{C, graphite, s})$ et $\Delta_f G^0 (\text{O}_2, \text{g}) = 0$ par définition.

On calcule $\Delta_r G^0$ à partir de l'équation suivante

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0 (\text{CO}_2) = -393.51 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^0 = S^0 (\text{CO}_2) - S^0 (\text{C}) - S^0 (\text{O}_2) = 2.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = -393.51 - (298 \times 2.86 \times 10^{-3}) = -394.36 \text{ kJ/mol}$$

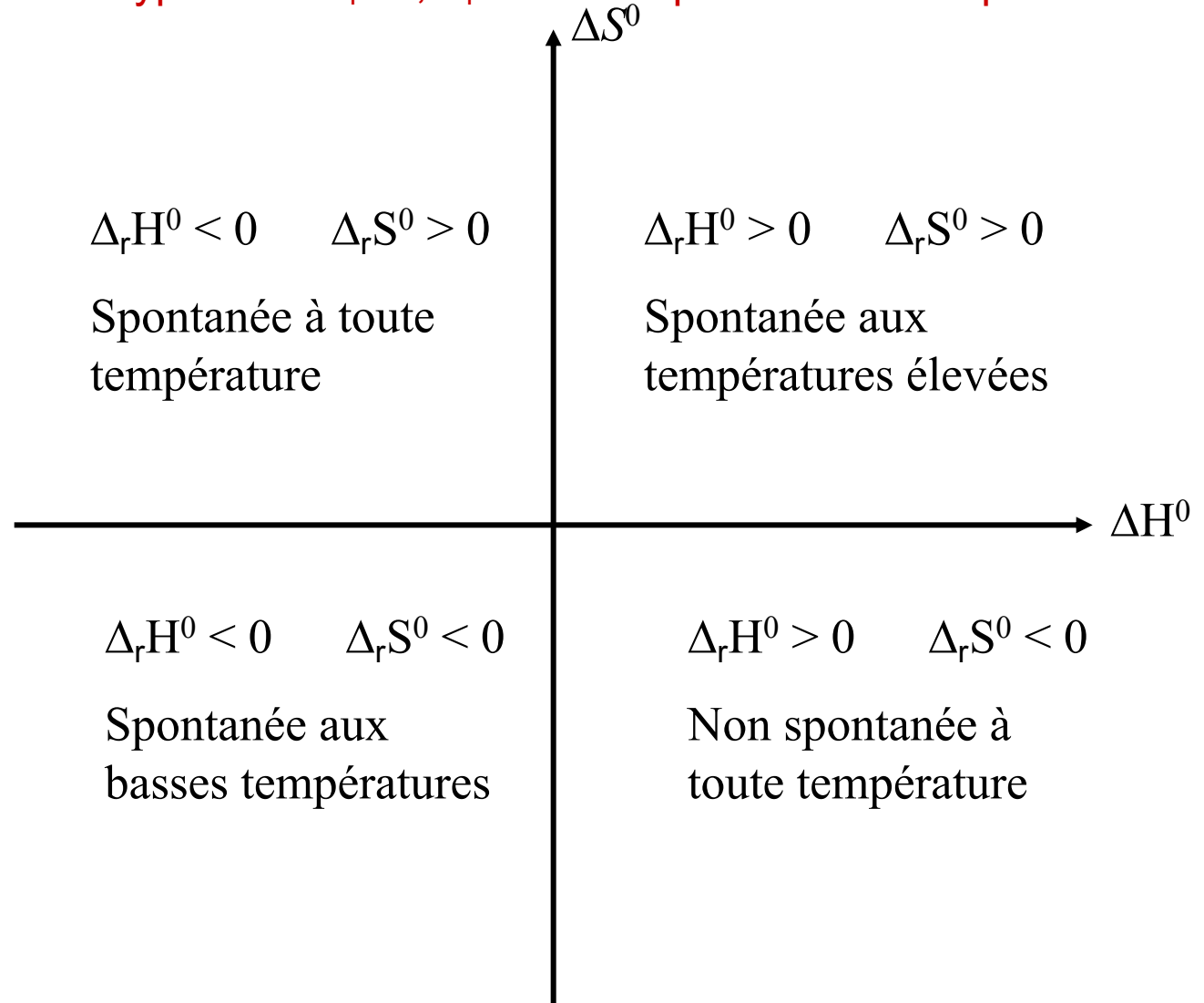
Remarque:

$\Delta_r G^0$ est une construction et ne se mesure pas directement d'un point de vue thermodynamique avec des mesures de calorimétrie. Comme on le verra plus tard, cette grandeur thermodynamique est cruciale pour les équilibres chimiques. Elle pourra ainsi être mesurée à partir des grandeurs d'équilibre.

Effet de la température sur $\Delta_r G^0$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

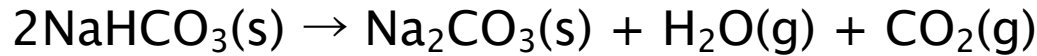
Hypothèse: $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ varient peu avec la température



Pour $\Delta_r S^0 > 0$
Spontanéité augmente
quand la température
augmente

Pour $\Delta_r S^0 < 0$
Spontanéité diminue
quand la température
augmente

Thermodynamique en cuisine - levure chimique



	NaHCO ₃ (s)	Na ₂ CO ₃ (s)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f G^0$ kJ/mol	-851,0	-1044,4	-228,6	-394,4
$\Delta_f H^0$ kJ/mol	-950,8	-1130,7	-241,8	-393,5
S^0 J/(K·mol)	101,7	138,8	188,8	213,7

$$\Delta G_r^0 = \sum n_P (\Delta G_f^0)_P - \sum n_R (\Delta G_f^0)_R$$

$$= -1044,4 - 228,6 - 394,4 - 2(-851,0) = 34,6 \text{ kJ/mol}$$

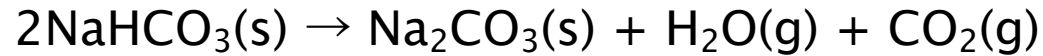
➤ 0 non spontanée
(aux conditions standard et à 298K)

$$\Delta H_r^0 = \sum n_P (\Delta H_f^0)_P - \sum n_R (\Delta H_f^0)_R$$

$$= -1130,7 - 241,8 - 393,5 - 2(-950,8) = 135,6 \text{ kJ/mol} \quad > 0 \text{ endothermique}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n_P (S^0)_P - \sum n_R (S^0)_R = 337,9 \text{ J/(K·mol)}$$

Thermodynamique en cuisine



A quelle température la réaction devient-elle spontanée (aux conditions standard) ?

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = 0$$

$$T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} = \frac{135600 \text{ J / mol}}{337,9 \text{ J / (Kmol)}} = 401,3 \text{ K} = 128,3^\circ\text{C}$$

