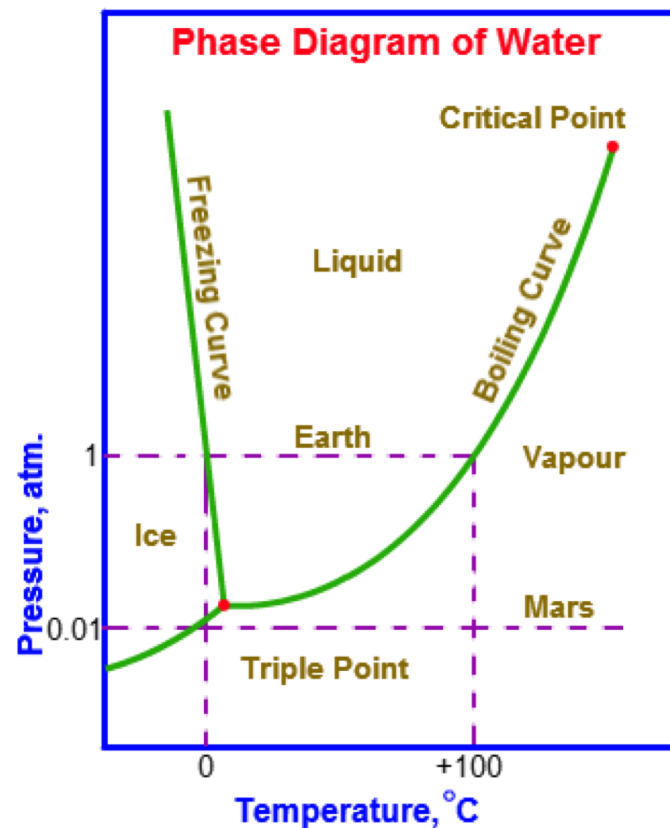
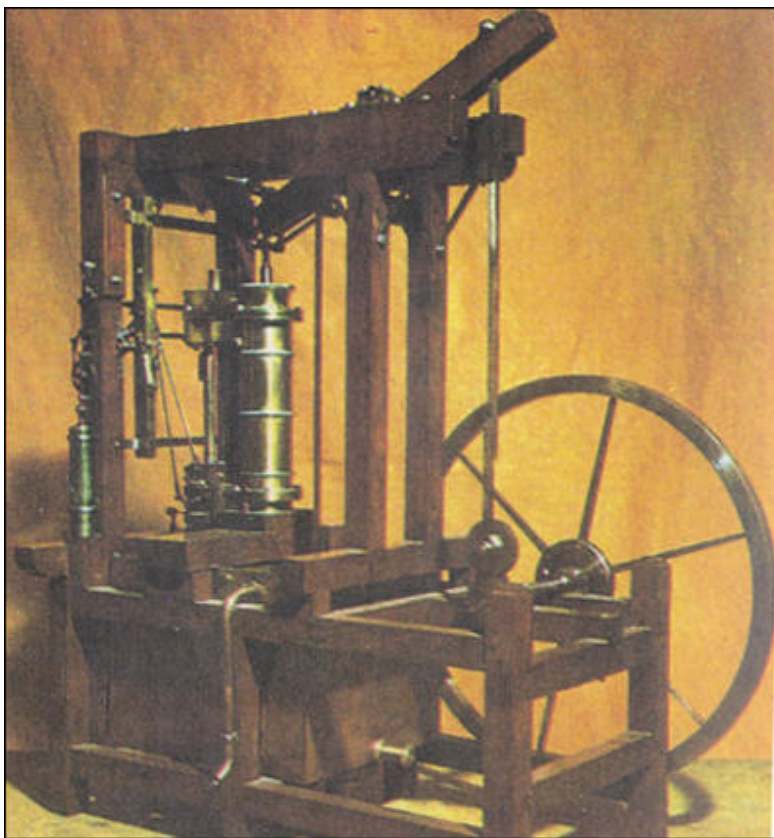


3. Thermodynamique

Cours de Chimie Générale Avancée

Mardi, 8:15 – 10:00 et 11:15 – 12:00

Prof. Dr. Andreas ZÜTTEL



Programme du cours

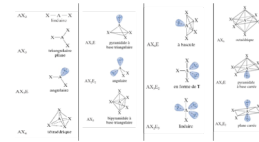
1. Structure de la matière (1 + 2)

modèle atomique, interaction photons/matière, classification périodique des éléments.



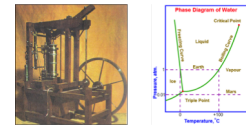
2. Liaisons chimiques et réactivité (3 + 4)

différents types de liaison, hybridation, géométries de molécules, Quantités chimiques. réaction équilibrée, réaction complète, stœchiométrie.



3. Thermodynamique (5 + 6)

énergie chimique, enthalpie, entropie, trois principes de la thermodynamique. Thermodynamique des mélanges, Équilibres chimiques



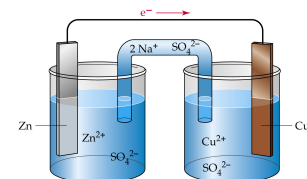
4. Acides et bases (7 + 8)

modèle de Bronsted, pK_a et pK_b , Lewis acide, solutions tampon, titrage.

Acid	Base
HCl	Cl^-
HNO_3	NO_3^-
H_2SO_4	HSO_4^-
H_2SO_4	SO_4^{2-}
$HClO_4$	ClO_4^-
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$
H_3PO_4	HPO_4^{2-}
H_3PO_4	PO_4^{3-}
H_2CO_3	HCO_3^-
H_2CO_3	CO_3^{2-}
CH_3COOH	CH_3COO^-
H_2O	OH^-
NH_4^+	NH_3
H_2O	H^+
Al^{3+}	$Al(OH)_3$
Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$
Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$
Mn^{2+}	$Mn(OH)_2$
Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$
Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$
Ag^+	$AgOH$
Na^+	$NaOH$
K^+	KOH
Ca^{2+}	$Ca(OH)_2$
Mg^{2+}	$Mg(OH)_2$
BH_3	BH_4^-
BF_3	BF_4^-
SiF_4	SiF_6^{2-}
PF_5	PF_6^-
AsF_5	AsF_6^-
SbF_5	SbF_6^-
BiF_3	BiF_4^-
SnF_4	SnF_6^{2-}
PbF_2	PbF_4^{2-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}
Pb^{2+}	Pb^{4+}
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Cr^{2+}	Cr^{3+}
Mn^{2+}	Mn^{3+}
Zn^{2+}	Zn^{3+}
Cu^{2+}	Cu^{3+}
Ag^+	Ag^{2+}
Na^+	Na^{2+}
K^+	K^{2+}
Ca^{2+}	Ca^{3+}
Mg^{2+}	Mg^{3+}
BH_3	BH_4^-
BF_3	BF_4^-
SiF_4	SiF_6^{2-}
PF_5	PF_6^-
AsF_5	AsF_6^-
SbF_5	SbF_6^-
BiF_3	BiF_4^-
SnF_4	SnF_6^{2-}
PbF_2	PbF_4^{2-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}
Pb^{2+}	Pb^{4+}
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Cr^{2+}	Cr^{3+}
Mn^{2+}	Mn^{3+}
Zn^{2+}	Zn^{3+}
Cu^{2+}	Cu^{3+}
Ag^+	Ag^{2+}
Na^+	Na^{2+}
K^+	K^{2+}
Ca^{2+}	Ca^{3+}
Mg^{2+}	Mg^{3+}

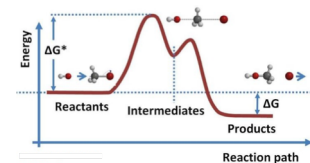
5. Electrochimie (9)

Pile thermodynamique, potentiel standard, Loi de Faraday, Loi de Nernst



6. Cinétique chimique (10)

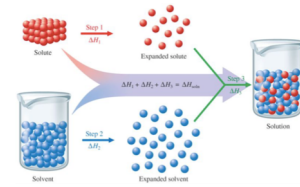
vitesse de réaction, ordre de réaction, énergie d'activation, réactions élémentaires, catalyse.



Programme du cours

7. Propriétés des solutions (11)

Enthalpie de dissolution, Produit de solubilité, Loi de Henry (solution d'un gaz dans l'eau), Propriétés colligatives des solutions



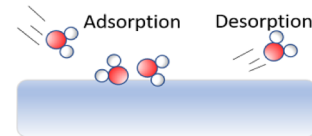
8. Propriétés des métaux (12)

Liaison et structure des bandes, structure cristalline, Phonon, propriétés thermique, propriétés électrique, propriétés magnétique, alliages. Complexes des métaux de transition

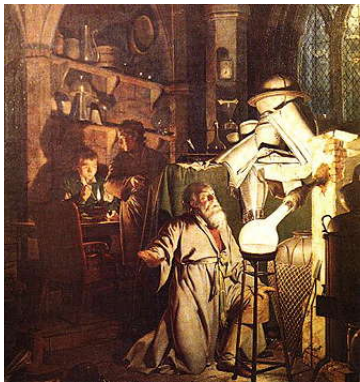
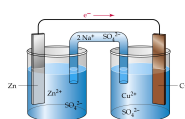
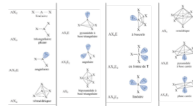
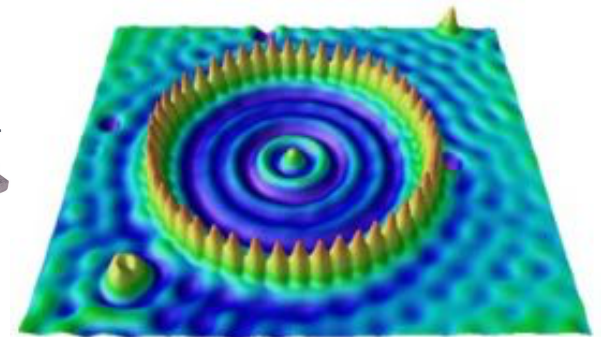
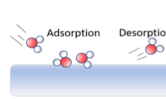
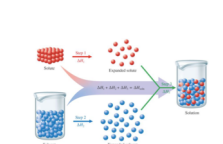
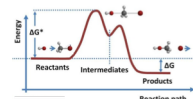


9. Chimie de la surface (13)

Structure de la surface, énergie de la surface, physisorption, chimiesorption, Thermo désorption, Spectroscopie



10. Résumé (14)

2. La liaison chimique

Rappel:

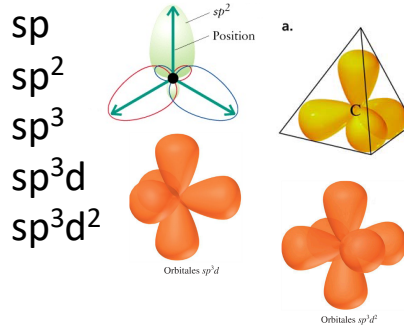
Hybridation

Nbre
d'orbitales
atomiques

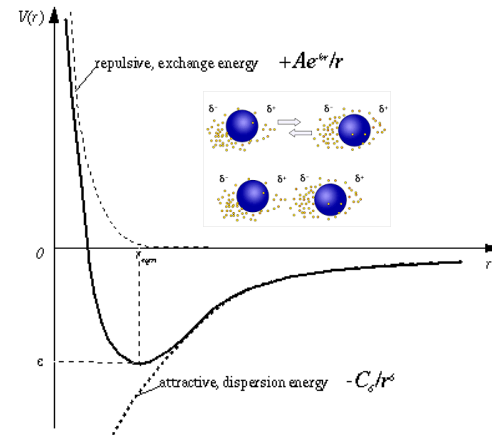
Géométrie

Hybridation

2	linéaire
3	trigonal plan
4	tétraèdre
5	trigonal bipyramidal
6	octaédrique

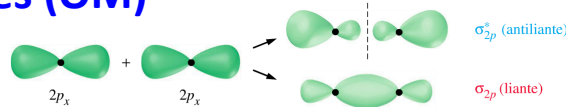


Liaison Van der Waals (Dipôle)

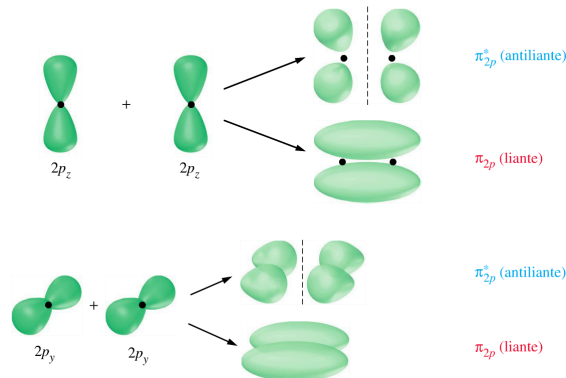


Orbitales Moléculaires (OM)

Recouvrement
axial **Liaison σ**

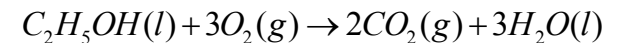


Recouvrement
latéral **Liaison π**



Equation chimique

Réactifs $\rightarrow$ Produits



Conservation de la Nbre elements

Conservation de la masse

Conservation de la charge globale

Réactions avec transfert d'électrons



Le degré d'oxydation (d.o)

3. Thermodynamique

Sommaire 3. Thermodynamique

3.1. Thermodynamique classique

3.1.1. Histoire de la thermodynamique classique

3.1.2. Particularités de la thermodynamique chimique

3.1.3. Système, environnement, univers

3.1.4. Introduction fonction d'état

3.1.5. Définitions: Fonction d'état, Grandeurs, Equation d'état

3.1.6. Énergie interne

3.2. 1^{ere} principe de la thermodynamique

3.2.1. 1^{ere} principe pour un système fermé

3.2.2. Conséquences du 1^{ere} principe de la thermodynamique

3.2.3. Réaction à volume constant

3.3. Définition de l'Enthalpie H

3.3.1. Changements d'États à pression constante

3.3.2. Enthalpie de la Réaction

3.3.3. Enthalpie (molaire) standard de réaction ΔH_r^0

3.4. Méthodes pour calculer l'enthalpie d'une réaction ΔH_r

3.4.1. Méthode 1: Enthalpie standard de formation ΔH_f^0 [kJ/mol]

3.4.2. Enthalpies molaires standards (p = 1 bar) de formation à 298 K tabuler.

3. Thermodynamique

Sommaire 3. Thermodynamique

3.4.3. Calcul de l'enthalpie standard (molaire) de la réaction ΔH_f^0 [kJ/mol]

3.4.4. Méthode 2: Loi de Hess

3.4.5. Calcul de ΔH_r^0 par la loi de Hess

3.4.6. Méthode 3: Calcul de ΔH_r^0 par enthalpies de liaisons

3.4.7. Enthalpie de dissociation de liaison tabuler

3.4.8. Calcul de la combustion du glucose

3.5. Limitations du 1ere principe de la thermodynamique

3.5.1. 1^{ere} Définition de l'Entropie S

3.5.2. 2^{eme} Définition de l'Entropie S

3.5.3. Calcul de l'entropie $S = k \cdot \ln(W)$

3.5.4. Confrontation

3.6. 2^{eme} principe de la thermodynamique

3.6.1. Entropies molaires standard

3.6.2. Processus endothermique

3.6.3. Estimation de changement de l'entropie dans une réaction

3.7. Prédiction de la spontanéité d'une réaction

3.7.1. Enthalpie libre (énergie de Gibbs)

3.7.2. Enthalpie libre standard ΔG^0

3. Thermodynamique

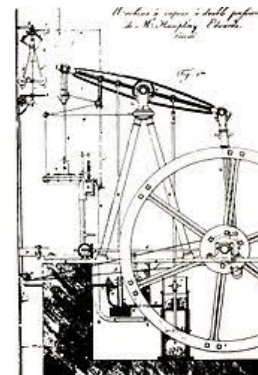
Sommaire 3. Thermodynamique

- 3.7.3. Spontanéité de réaction ($\Delta G^0 < 0$) et température
- 3.7.4. Thermodynamique de la pile à combustible H_2/O_2
- 3.7.5. Transformation de l'énergie chimique en énergie électrique + thermique
- 3.7.6. L'énergie chimique en énergie électrique + thermique
- 3.7.7. Réaction chimique devient spontanée
- 3.7.8. Thermodynamique «culinaire»
- 3.7.9. Calcul de l'enthalpie libre d'une réaction chimique

3. Thermodynamique

3.1. 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

Lors d'une transformation à pression constante :
 $\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V$
 $\Delta Q = \Delta U + p \cdot \Delta V$

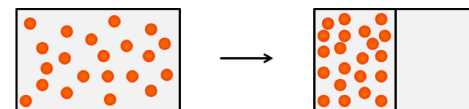
entre deux états A et B :
 $\Delta Q_{A \rightarrow B} = U_B - U_A + p \cdot (V_B - V_A)$
 $\Delta Q_{A \rightarrow B} = (U_B + p \cdot V_B) - (U_A + p \cdot V_A)$

en posant H l'enthalpie, fonction d'état :
 $H = U + p \cdot V$

soit :
 $\Delta Q_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow B}$

Thermodynamique statistique:

interprétation moléculaire de la thermodynamique classique



Ref.: Davide Castelvecchi, "Battle between quantum and thermodynamic laws heats up", Nature 543(7647) (2017), pp. 597-598



3. Thermodynamique

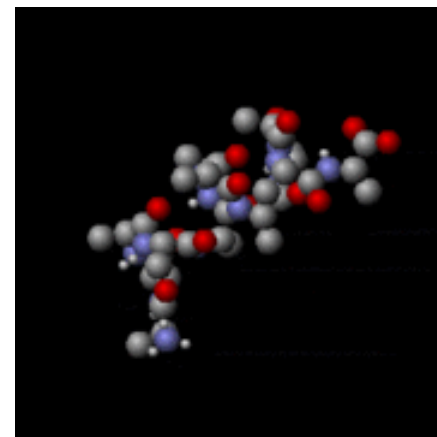
3.1.1. Histoire de la thermodynamique classique



Héron d'Alexandrie
(c. AD 10–70)

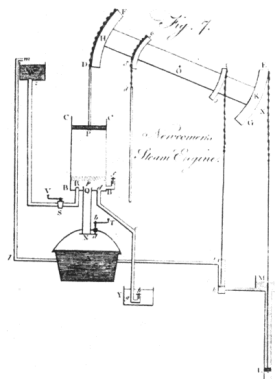


René Descartes
1596 -1650

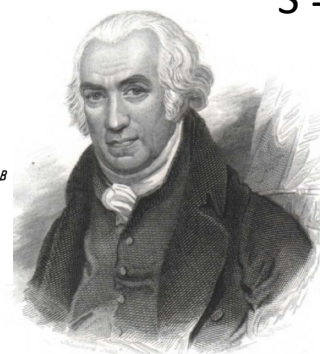
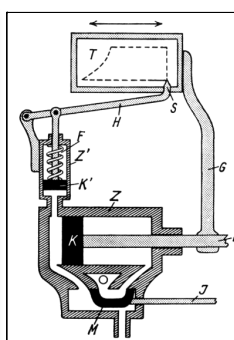


THOMAS NEWCOMEN

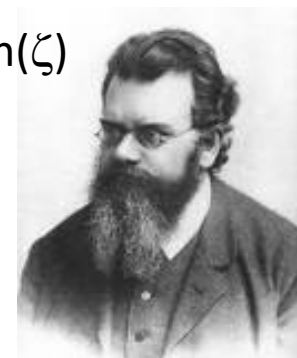
Thomas Newcomen
1712



Nicolas Léonard
Sadi Carnot
(1796 - 1832)



James Watt
(1736 – 1819)



Ludwig Eduard
Boltzmann
1844 - 1906

$$S = k \cdot \ln(\zeta)$$

3. Thermodynamique

3.1.2. 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 standards

(réactifs et produits purs dans l'état standard, 1 bar,

généralement à 298 K)

Species	Formula	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/K·mol)
Acetic acid(l)	CH ₃ COOH	-484.2	-389.45	159.83
Acetaldehyde(g)	CH ₃ CHO	-166.35	-139.08	264.2
Acetone(l)	CH ₃ COCH ₃	-246.8	-153.55	198.74
Acetylene(g)	C ₂ H ₂	226.6	209.2	200.8
Benzene(l)	C ₆ H ₆	49.04	124.5	172.8
Carbon dioxide(g)	CO ₂	-393.5	-394.4	213.6
Ethanol(l)	C ₂ H ₅ OH	-276.98	-174.18	161.04
Ethane(g)	C ₂ H ₆	-84.7	-32.89	229.49
Ethylene(g)	C ₂ H ₄	52.3	68.1	219.45
Formic acid(l)	HCOOH	-409.2	-346.0	128.95
Glucose(s)	C ₆ H ₁₂ O ₆	-1274.5	-910.56	212.1
Methane(g)	CH ₄	-74.85	-50.8	186.19
Methanol(l)	CH ₃ OH	-238.7	-166.3	126.78
Oxygen(g)	O ₂	0	0	51.05
Sucrose(s)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-2221.7	-1544.3	360.24
Water(l)	H ₂ O	-285.8	-237.2	69.9

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)

3. Thermodynamique

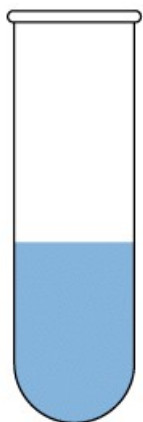
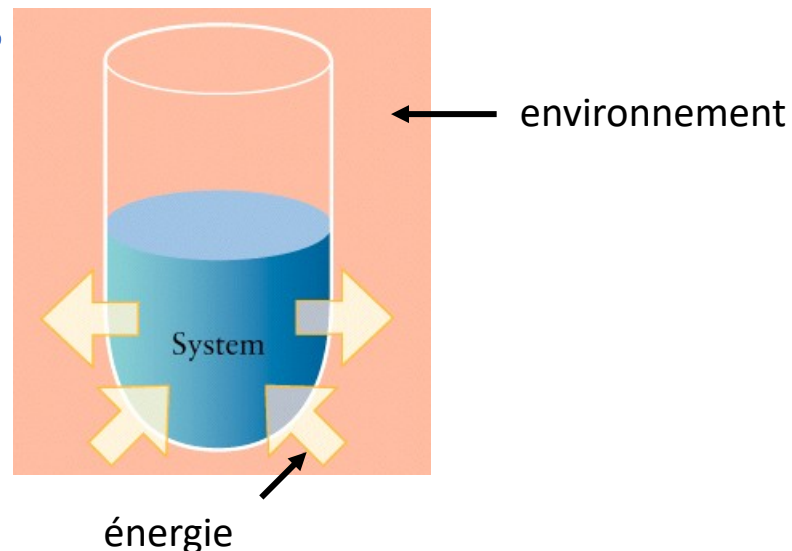
3.1.3. Système, environnement, univers

Système : milieu réactionnel (chimie)

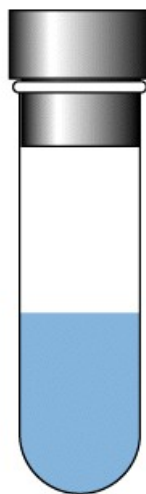
Environnement : ce qui est à l'extérieur du système

Univers : ensemble du système et de son environnement

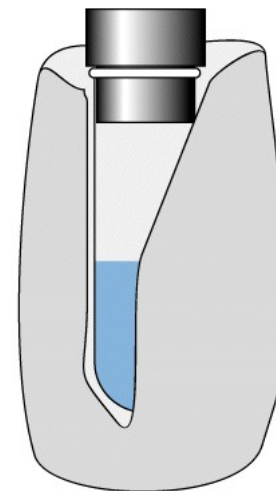
Différents types de systèmes



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

3. Thermodynamique

Exemple:

Système, environnement, univers

univers est isolé



le feu du charbon



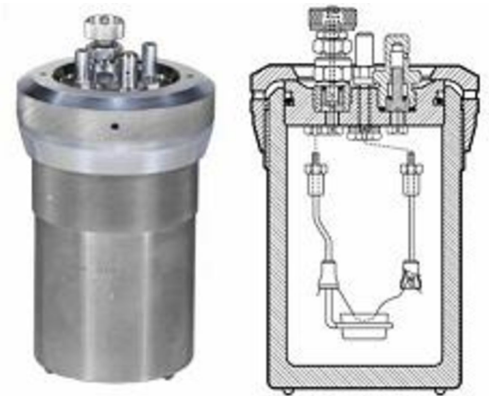
Ouvert : peut échanger de l'énergie et de la matière

la distillerie



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

le calorimètre à bombe

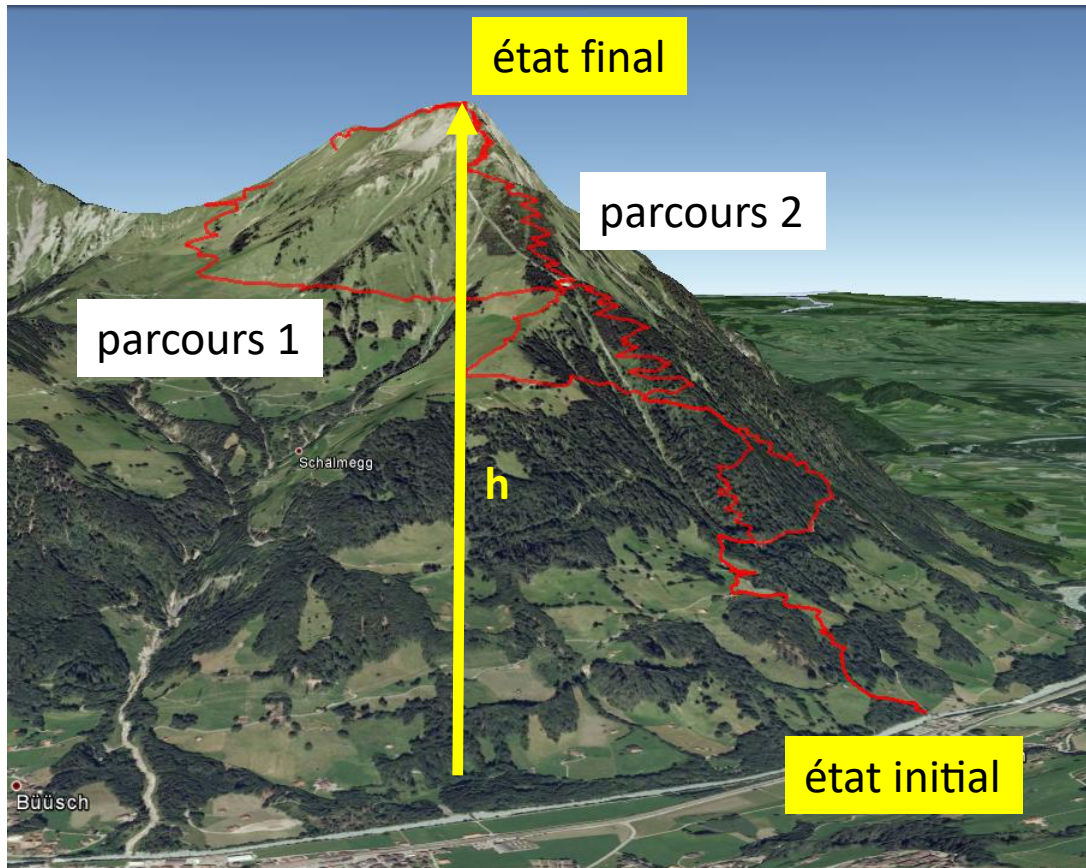


Isolé : ne peut échanger ni énergie ni matière

3. Thermodynamique

3.1.4. Introduction 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 h

Énergie potentielle $W = m \cdot g \cdot h$

Le travail fourni

La chaleur dissipée

La longueur du parcours

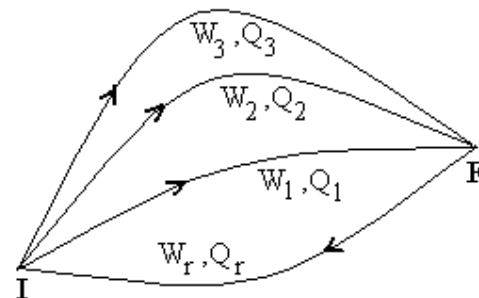
ne sont pas des fonctions d'état

3. Thermodynamique

3.1.5. Définitions: Fonction d'état, Grandeurs, Equation d'état

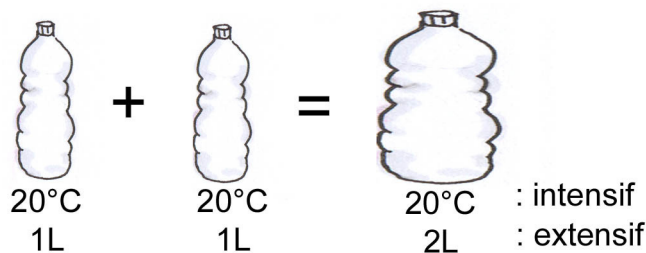
Fonction d'état

- 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.



Grandeurs

- **Extensives**: proportionnelles à la quantité de matière (masse, volume, chaleur, énergie)
- **Intensives**: indépendantes de la quantité de matière (température, pression, densité)



Equation d'état

➡ Relation qui lie des variables d'état entre elles

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Loi des gaz parfaits

p : pression

V : volume

n : nombre de moles

T : température

R : constante des gaz parfaits

= 8.314 J/(mol·K)

= 0.082 L·atm/(mol·K)

= 0.083 L·bar·K⁻¹·mol⁻¹

3. Thermodynamique

3.1.6. Énergie interne

U(énergie interne) = somme de toutes les énergies

(mécanique, thermique, électrique, cinétique...)

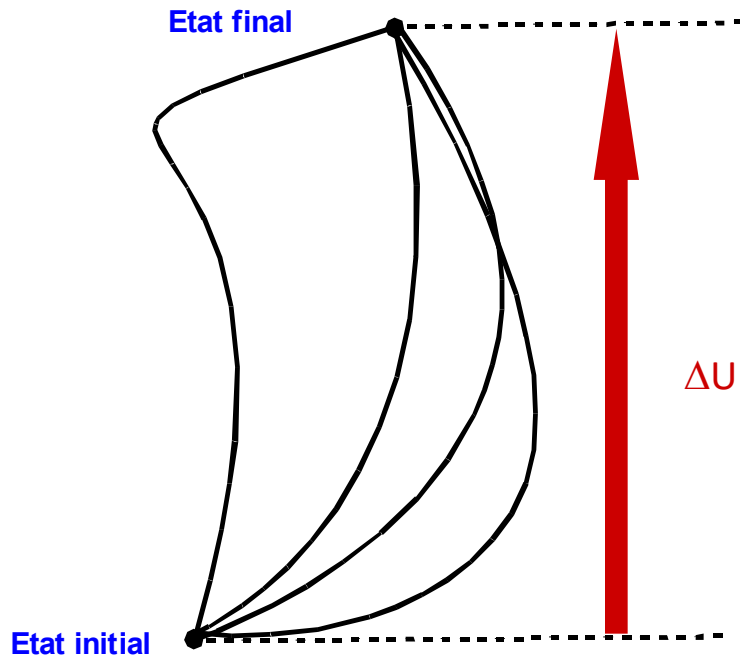
On étudie les variations
d'énergie interne



Energie interne U



Valeur absolue: pas mesurable
On mesure le changement ΔU .

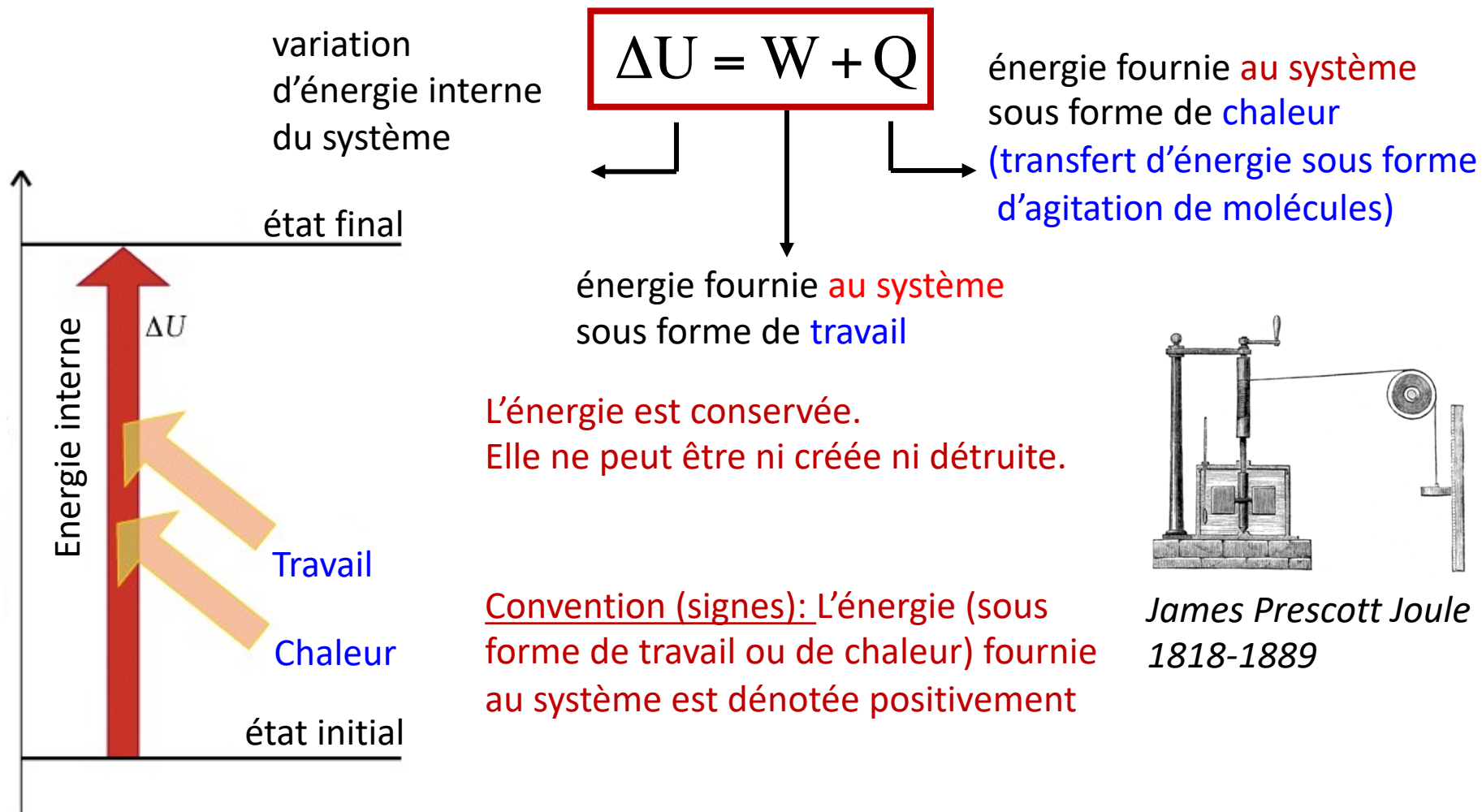


La variation d'énergie interne ΔU est
indépendante du chemin suivi pour passer
d'un état initial à un état final.

3. Thermodynamique

3.2. 1^{ère} principe de la thermodynamique

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.



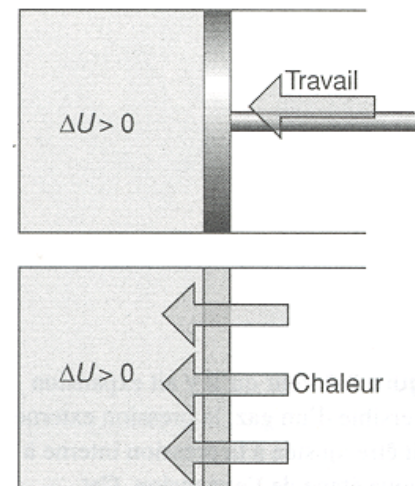
3. Thermodynamique

3.2.1. 1^{ère} principe pour un système fermé

Premier principe: L'énergie est toujours conservée. On ne crée pas l'énergie, on la transforme.

(Variation de l'énergie interne du système) = (Energie échangée avec le milieu extérieur sous forme de travail) + (Energie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur)

$$\Delta U = W + Q$$



Exemple

$W = + 10 \text{ kJ}$ si 10 kJ d'énergie sont fournis au système sous forme de travail

$W = - 10 \text{ kJ}$ si 10 kJ d'énergie sont perdus par le système sous forme de travail

$Q = + 10 \text{ kJ}$ si 10 kJ d'énergie sont fournis au système sous forme de chaleur

$Q = - 10 \text{ kJ}$ si 10 kJ d'énergie sont perdus par le système sous forme de chaleur

3. Thermodynamique

3.2.2. Conséquences du 1^{ère} principe de la thermodynamique

$\Delta U_{\text{système}} = Q + W$ (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:

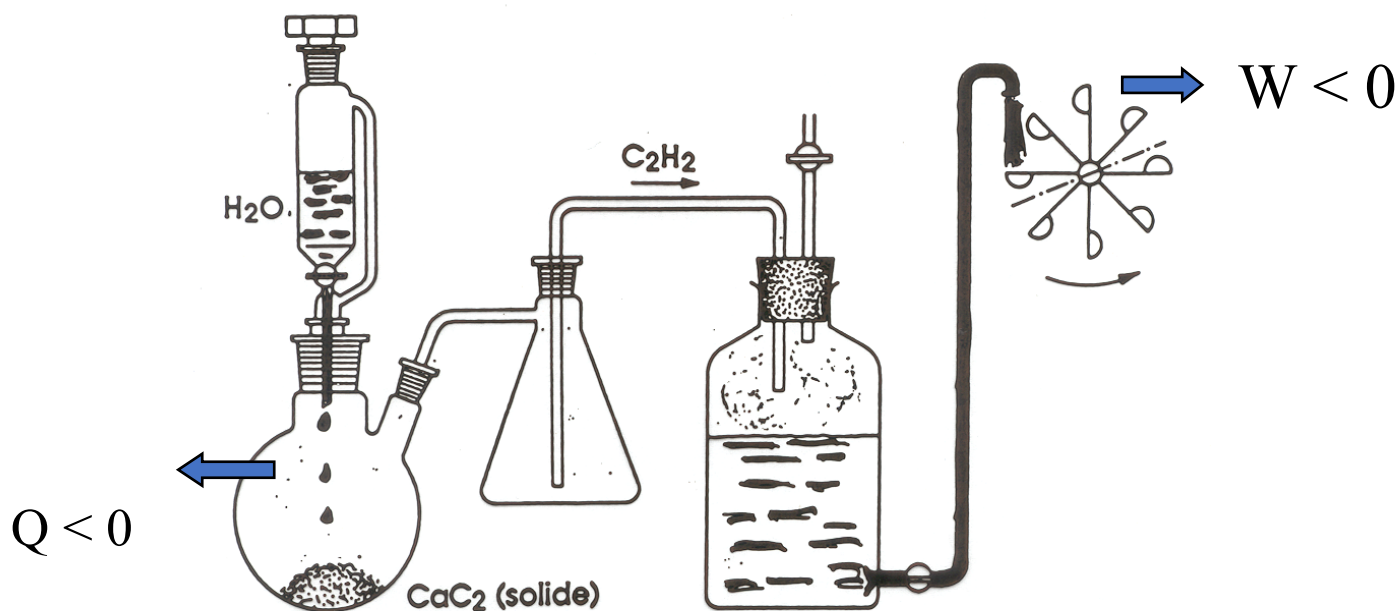
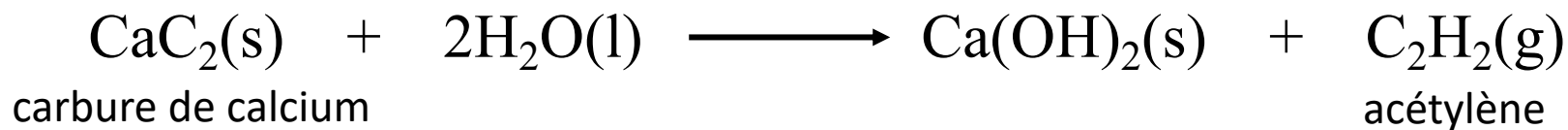
$$\Delta U_{\text{univers}} = \Delta U_{\text{système}} + \Delta U_{\text{environnement}} = 0$$

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

3. Thermodynamique

Expérience:

Transformation de l'énergie chimique en énergie mécanique + thermique



$$\Delta U_s = W + Q < 0$$

3. Thermodynamique

3.2.3. Réaction à volume constant

Mesure de la variation d'énergie interne ΔU

➔ Réaction isochore $V = \text{const.} \rightarrow W = -p \cdot \Delta V = 0$

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

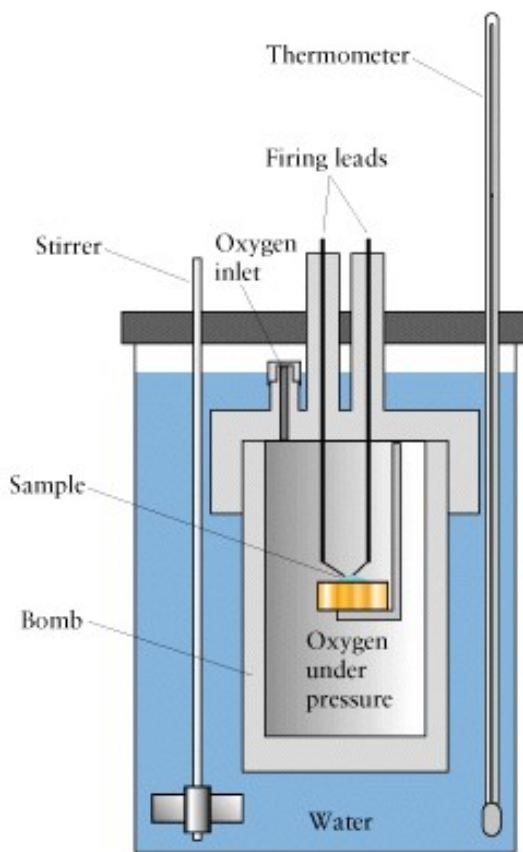
$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

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 => mesure de ΔT donne $\Delta U_{\text{sys}} = Q_v = C \cdot \Delta T$
 $C = \text{capacité calorifique de la bombe calorimétrique}$



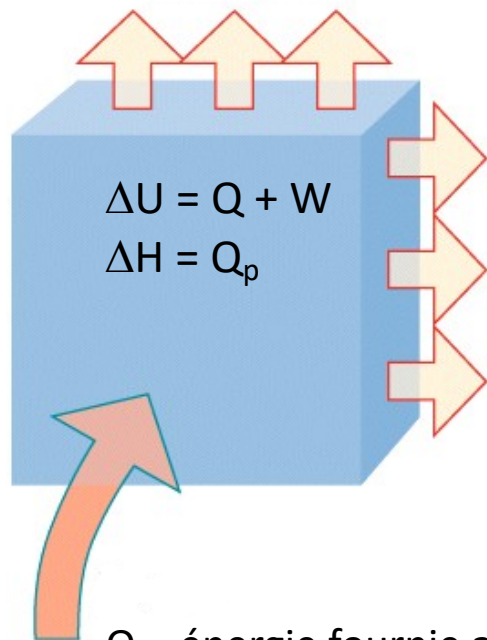
3. Thermodynamique

3.3. Définition de l'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).

$W = -p \cdot \Delta V$: 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)

$$H = U + p \cdot V \text{ (pression externe, volume du système)}$$

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \text{ (pour } \Delta p = 0 \text{)}$$

$$\text{avec } \Delta U = W + Q = -p \cdot \Delta V + Q \quad (\text{premier principe})$$

$$\text{donc } \Delta H = Q_p$$

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

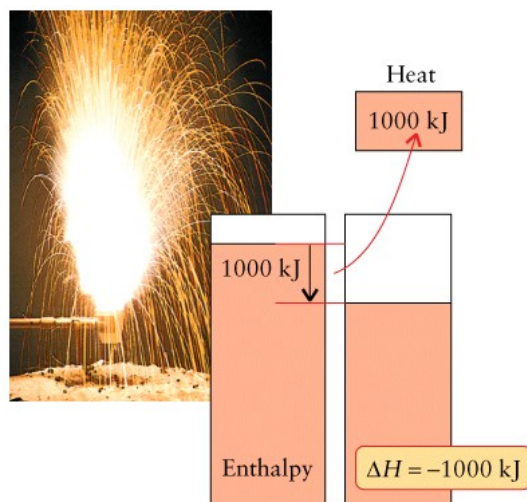
3. Thermodynamique

Expérience: Enthalpie H

Processus exothermique

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

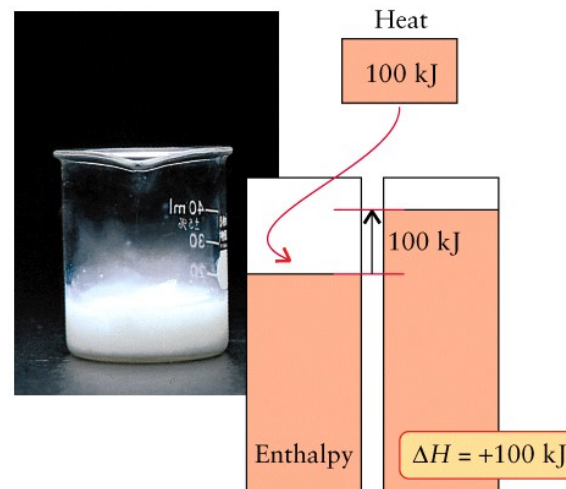
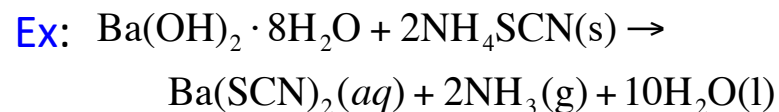
Ex: réaction de la thermit



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

Processus endothermique

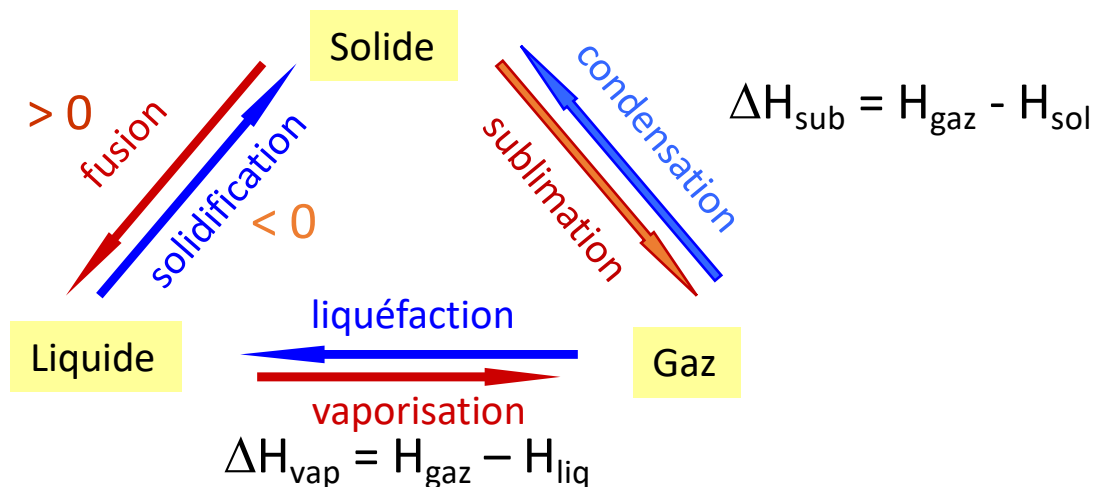
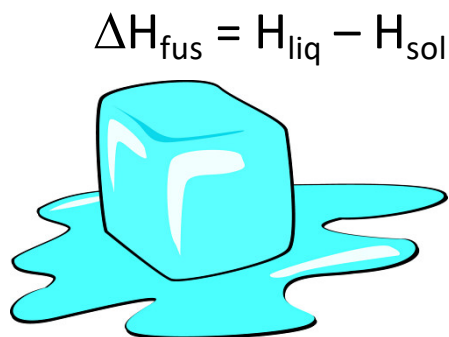
- ➡ Processus qui absorbe de la chaleur
- ➡ A pression constante,
Processus endothermique : $\Delta_r H > 0$



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

3. Thermodynamique

3.3.1. Changements d'États à pression constante



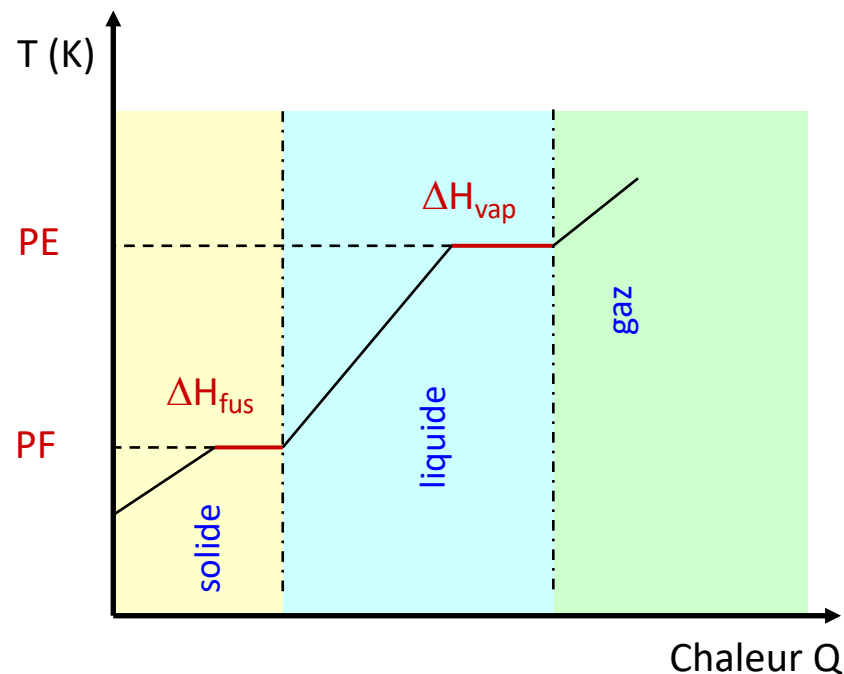
Etat standard

- $T_{\text{transformation}}$
- 1 bar
- Substance pure

$$\Delta^0 H_{\text{fus}} = 6 \text{ kJ/mol}$$

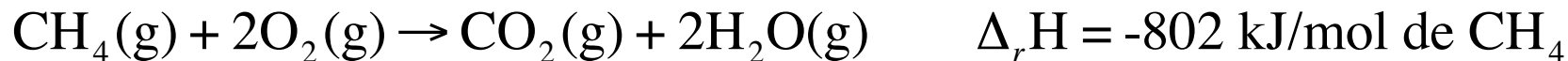
$$\Delta^0 H_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta^0 H_{\text{sub}} = ?$$

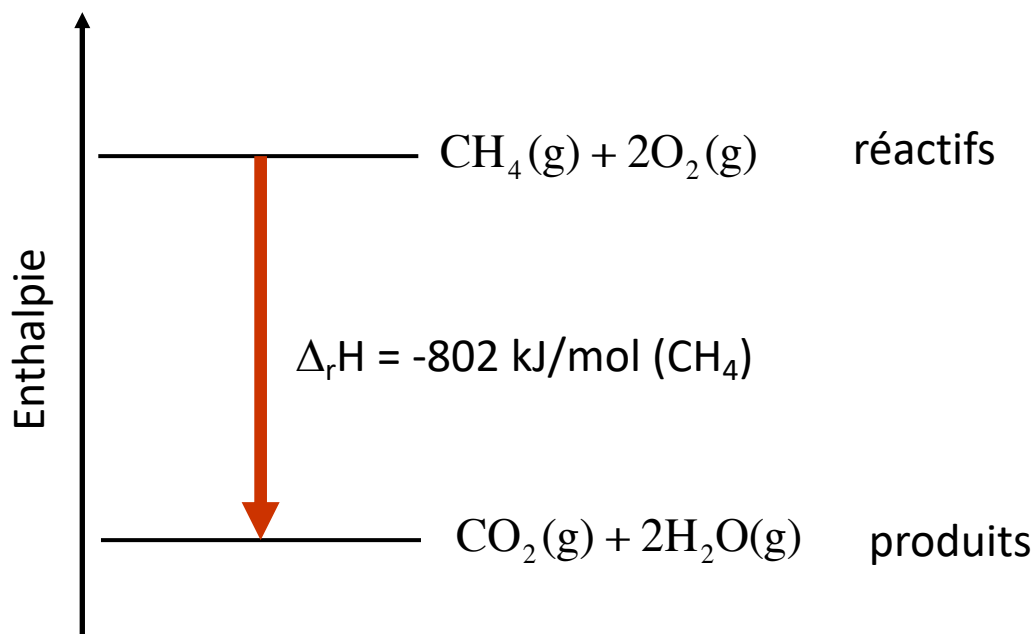


3. Thermodynamique

3.3.2. Enthalpie de la Réaction



L'enthalpie de réaction ΔH_r correspond à la différence d'enthalpie entre les produits et les réactifs de la réaction.

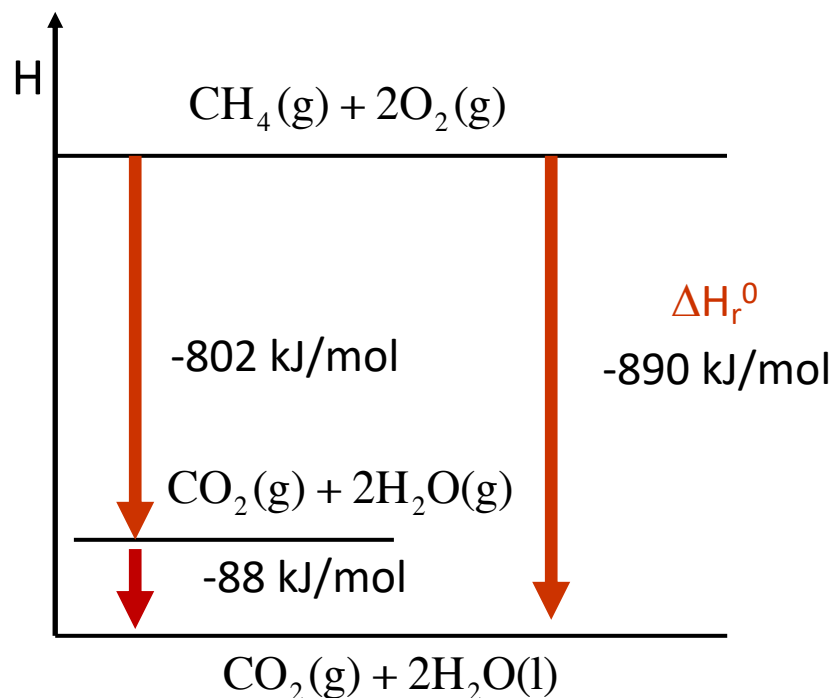


Réaction exothermique qui produit 802 kJ/mol de chaleur à $p = \text{const.}$ (1 bar) à une température de 298 K.

3. Thermodynamique

3.3.3. Enthalpie (molaire) standard de réaction $\Delta_r H^0$

La chaleur dégagée ou absorbée dépend de l'état physique des réactifs et des produits:



Def: L'enthalpie standard de réaction
 $\Delta_r H^0$: -890 kJ/mol

L'enthalpie pour réactifs et produits à l'état standard, c.a.d. l'état le plus stable à 1 bar et 25° C (298 K)

3. Thermodynamique

3.4. Méthodes pour calculer l'Enthalpie d'une Réaction ΔH_r 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

3 méthodes:

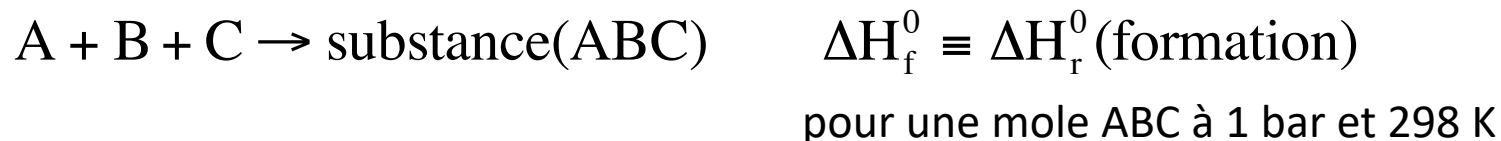
1. Enthalpies standard de formation
2. Loi de Hess
3. Enthalpies de liaison

3. Thermodynamique

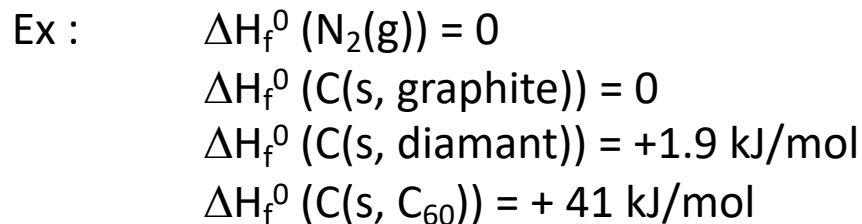
3.4.1. Methode 1: Enthalpie standard de formation ΔH_f^0 [kJ/mol]

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)



ΔH_f^0 est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.



3. Thermodynamique

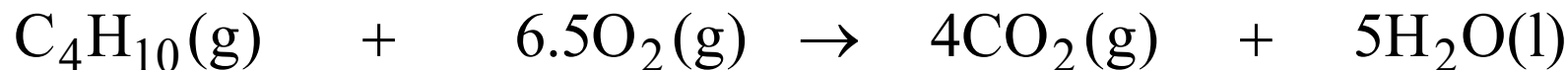
3.4.2. Enthalpies molaires standards ($p = 1 \text{ bar}$) de formation à 298 K tabuler.

Composé chimique	Masse molaire [g/mole]	[kJ/mole]
$\text{CO}_2(\text{g})$	44	-393.5
$\text{NH}_3(\text{g})$	17	-46.1
$\text{CH}_4(\text{g})$	16	-74.6
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	30	-84.7
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	44	-103.88
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	58	-126.2
$\text{H}(\text{g})$	1	218
$\text{O}(\text{g})$	16	249.28
$\text{O}_2(\text{g})$	32	0
C (graphite)	12	0
C (diamant)	12	1.92
H_2O (liquide)	18	-285.8
H_2O (gaz)	18	-241.8

3. Thermodynamique

3.4.3. Calcul de l'enthalpie standard (molaire) de la réaction ΔH_f^0 [kJ/mol]

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



$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p v_i \Delta_f H_i^0 (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r v_j \Delta_f H_j^0 (\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H^0 = 4\Delta_f H^0 [CO_2(g)] + 5\Delta_f H^0 [H_2O(l)] - \Delta_f H^0 [C_4H_{10}(g)]$$

$$\Delta_r H^0 = 4(-393.5) + 5(-285.8) - (-126.2) = -2876.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^0 = -2876.8 \text{ kJ/mol butane}$$

3. Thermodynamique

3.4.4. 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

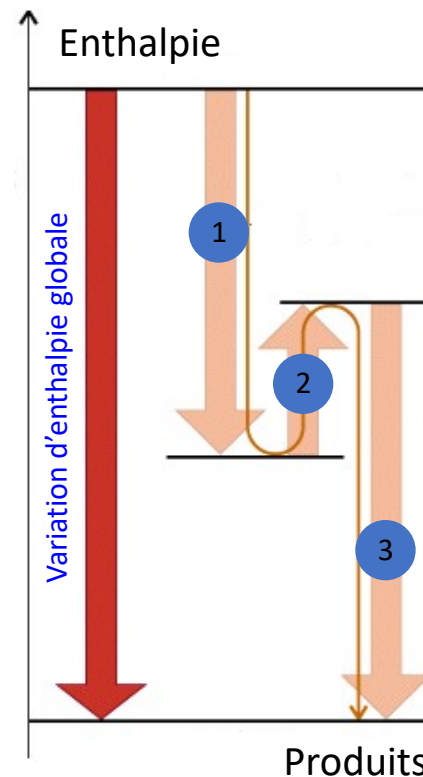
Si la réaction peut être découpée en trois étapes, l'enthalpie de la réaction globale est la **somme des enthalpies de réaction** de ces trois étapes.

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

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



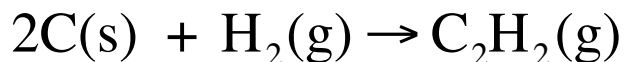
Germain H Hess



3. Thermodynamique

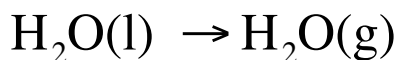
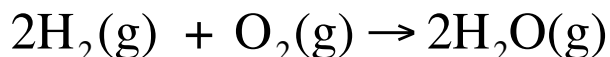
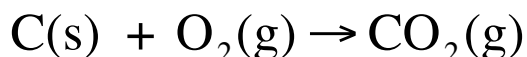
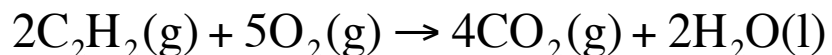
3.4.5. Calcul de $\Delta_r H^0$ par la loi de Hess

Exemple Réaction de formation de l'éthyne



Attention: unité un peu confuse si coefficient stoechiométrique différent de 1

Données



$$(1) \Delta_r H^0 = -2600 \text{ kJ/mol}$$

avancement réaction

$$(2) \Delta_r H^0 = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$(3) \Delta_r H^0 = -484 \text{ kJ/mol}$$

$$(4) \Delta_r H^0 = +44.0 \text{ kJ/mol}$$

En combinant les équations données pour obtenir la réaction de formation :

$$- (1): \quad \cancel{4\text{CO}_2(\text{g})} + \cancel{2\text{H}_2\text{O(l)}} \rightarrow \cancel{2\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})} + \cancel{5\text{O}_2(\text{g})} \quad -\Delta_r H^0 = +2600 \text{ kJ/mol}$$

$$+4 \cdot (2): \quad 4\text{C(s)} + \cancel{4\text{O}_2(\text{g})} \rightarrow \cancel{4\text{CO}_2(\text{g})} \quad 4 \cdot \Delta_r H^0 = -1574 \text{ kJ/mol}$$

$$+ (3): \quad 2\text{H}_2(\text{g}) + \cancel{\text{O}_2(\text{g})} \rightarrow \cancel{2\text{H}_2\text{O(g)}} \quad \Delta_r H^0 = -483.6 \text{ kJ/mol}$$

$$-2 \cdot (4): \quad \cancel{2\text{H}_2\text{O(g)}} \rightarrow \cancel{2\text{H}_2\text{O(l)}} \quad -2 \cdot \Delta_r H^0 = -88 \text{ kJ/mol}$$

$$4\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^0 = +454 \text{ kJ/mol}$$

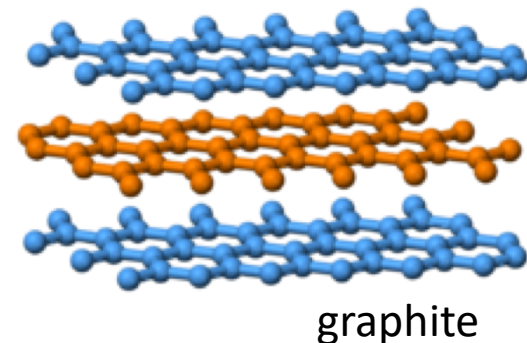
$$2\text{C(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^0 = +227 \text{ kJ/mol ethyne}$$

3. Thermodynamique

3.4.6. Méthode 3: Calcul de ΔH_r^0 par enthalpies de liaisons

méthode très simple mais moins précise

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



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

Vaporiser deux atomes $\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$: +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: $2 \cdot (-414) \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_r^0 = 230 \text{ kJ/mol}$$

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

3. Thermodynamique

3.4.7. Enthalpie de dissociation de liaison tabuler

Liaisons simples [kJ mol⁻¹]

	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

Doubles liaisons [kJ mol⁻¹]

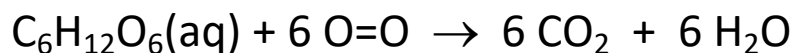
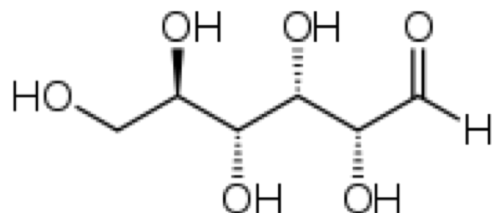
C = C	614
C = N	615
N = N	418
O = O	464
C = O (dans CO)	1080
C = O (dans autres)	724

Triples liaisons [kJ mol⁻¹]

C ≡ C	812
C ≡ N	890
N ≡ N	945

3. Thermodynamique

3.4.8. Calcul de la combustion du glucose



Forme ouverte du glucose

7 x C-H: 7 x 414 kJ/mol

5 x O-H: 5 x 464 kJ/mol

5 x C-O: 5 x 358 kJ/mol

5 x C-C: 5 x 344 kJ/mol

1 x C=O: 1 x 805 kJ/mol (724 kJ/mol)

6 x O=O: 6 x 464 kJ/mol

12317 kJ/mol

12 x C=O: 12 x 805 kJ/mol

12 x O-H: 12 x 463 kJ/mol

15228 kJ/mol

$$\Delta_r H^0 = \sum H_L(\text{réactifs}) - \sum H_L(\text{produits})$$

$$\Delta_r H^0 = 12317 \text{ kJ/mol} - 15228 \text{ kJ/mol} = -2911 \text{ kJ/mol}$$

Valeur expérimentale = -2801 kJ/mol

3. Thermodynamique

Récapitulatif: thermodynamique

- Introduction
- L'énergie interne
- Le premier principe de la thermodynamique
- L'enthalpie
- L'enthalpie standard de réaction

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

- Les deuxième et troisième principes de la thermodynamique
- L'entropie
- L'énergie de Gibbs

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

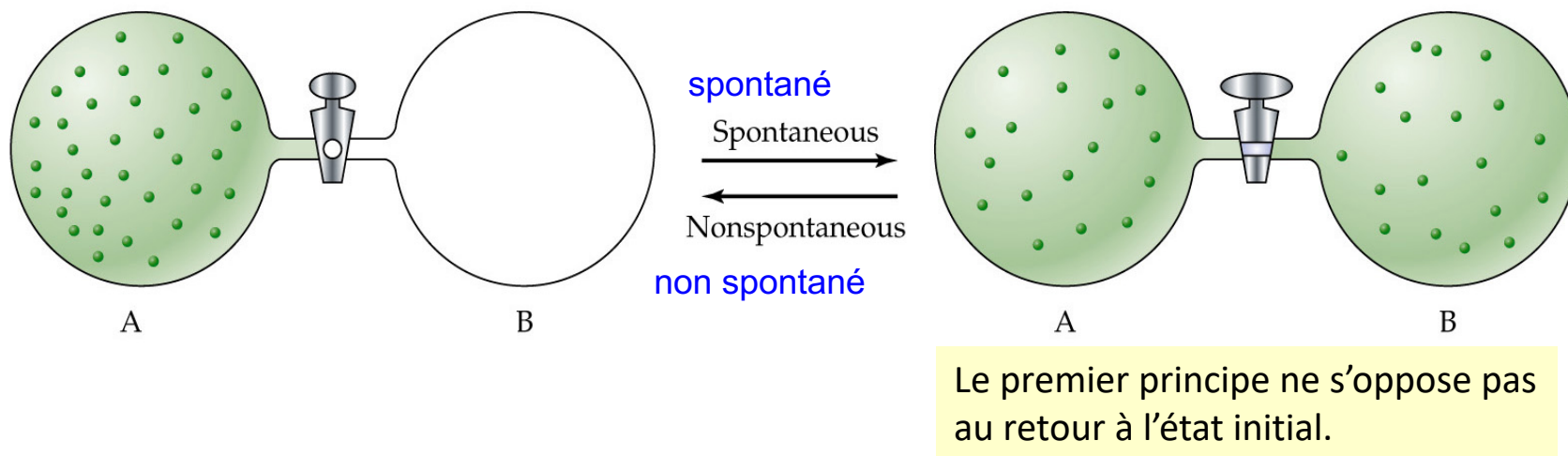
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

3. Thermodynamique

3.5. Limitations du 1^{er} principe de la thermodynamique

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.

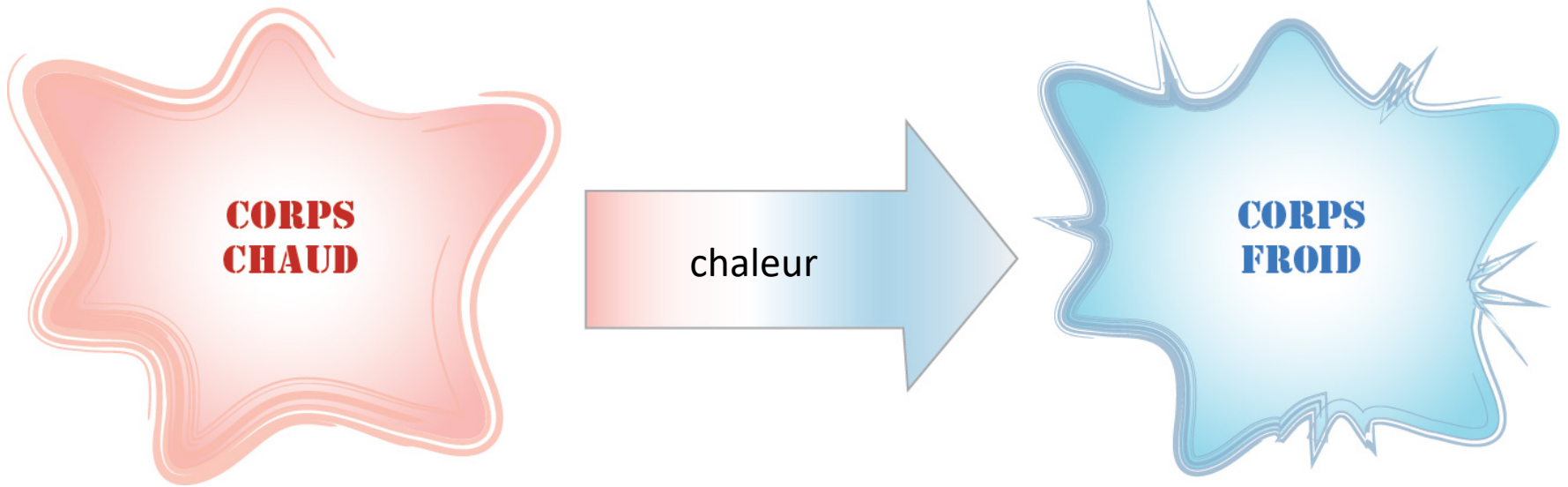


Processus spontané: a tendance à se produire sans influence extérieure

Processus non spontané: ne se produit que s'il est provoqué

3. Thermodynamique

Exemple des processus spontané



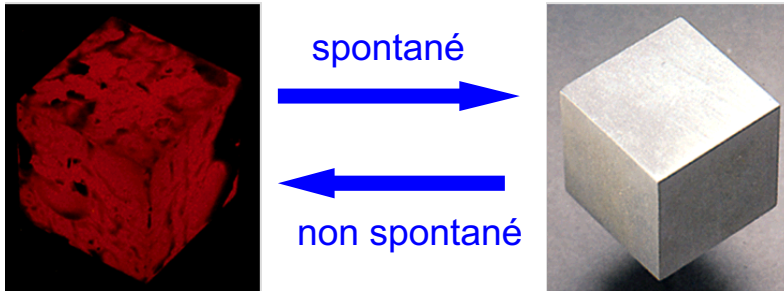
désordre
augmente



3. Thermodynamique

3.5.1. 1^{ère} Définition de l'Entropie S

processus spontané = processus irréversible



Bloc de métal chaud: a tendance à refroidir
→ l'énergie de ses atomes tend à se disperser dans le milieu extérieur

Evolution inverse :
permise par le premier principe,
mais pas observée dans la nature.

Variation d'entropie

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

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$$

3. Thermodynamique

3.5.2. 2^{ème} Definition de L'Entropie S

W = nombre de configurations
énergétiquement équivalentes

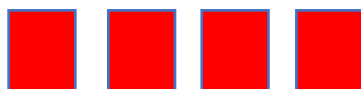
$$S = k \cdot \ln(W)$$

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



Cet effet devient très important si le nombre de configurations est grand

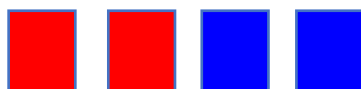
ANALOGIE



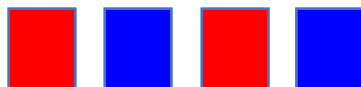
$$W = 1, S = 0$$



$$W = 4, S = k \cdot \ln(4)$$



$$W = 6, S = k \cdot \ln(6)$$



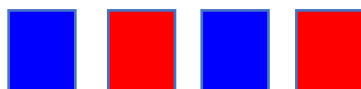
pour 1 particule distribuer
sur 1 mol de sites



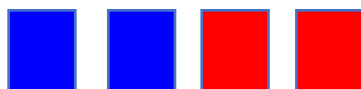
$$W = 6.023 \cdot 10^{23},$$
$$S = k \cdot \ln(6.023 \cdot 10^{23})$$



$$S = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 54.75$$



$$S = 7.6 \cdot 10^{-22} \text{ J/K}$$



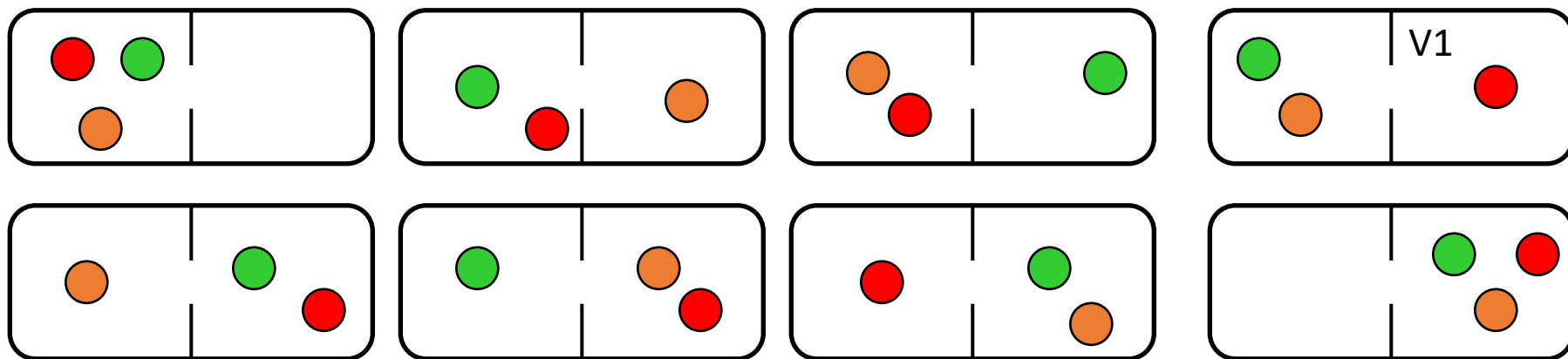
3. Thermodynamique

3.5.3. Calcul de l'entropie $S = k \cdot \ln(W)$

constante de Boltzmann: $k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

W = nombre d'états microscopiques du système

$V_2 = 2 \cdot V_1$



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: $W = 3 \rightarrow S > 0$

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

W_2 = Probabilité de trouver le particule dans les deux volume (V_2) = 1

W_1 = Probabilité de trouver le particule dans un volume (V_1) = V_1/V_2

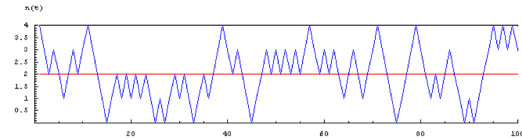
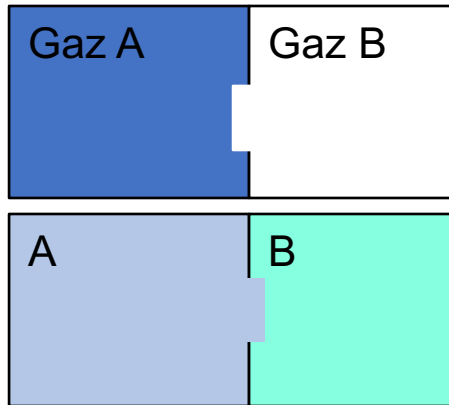
Pour N particules:

$$\Delta S = k \cdot \ln(W_2) - k \cdot \ln(W_1) = k \cdot \ln(1) - k \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$$

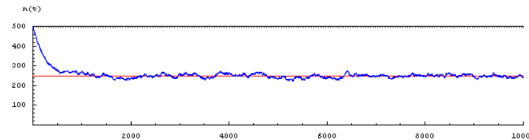
3. Thermodynamique

3.5.4. Confrontation

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=500

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



Ludwig Boltzmann
(1844 – 1906)

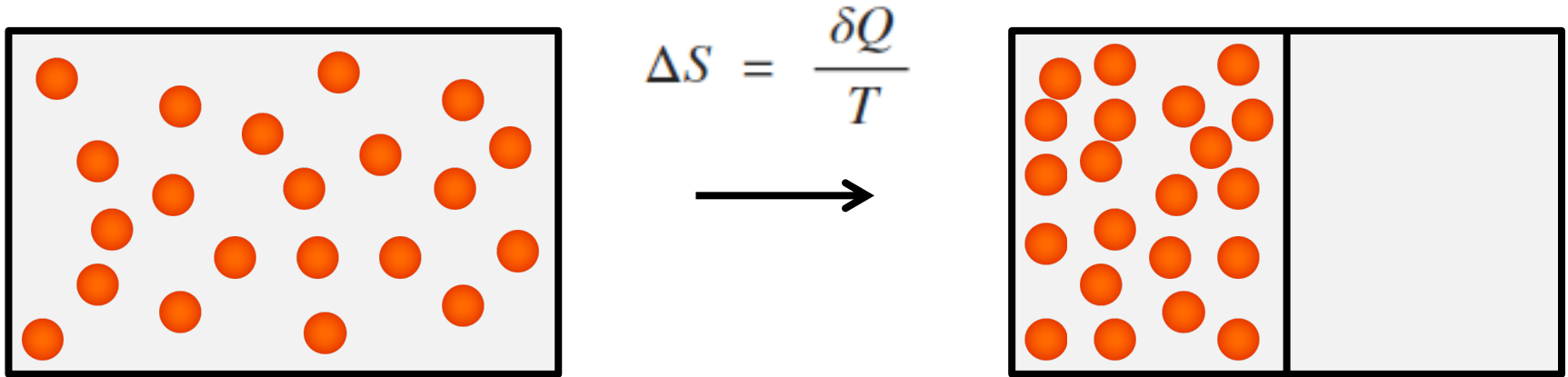
Pour 1 mole de gaz, il faudrait attendre environ $2^{6.02 \cdot 10^{23}}$ s

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

Ludwig Boltzmann accusé (à tort) de pratiquer des mathématiques douteuses

3. Thermodynamique

Example: L'entropie S (chaleur)



compression isotherme $T = \text{const.}$ $\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0$

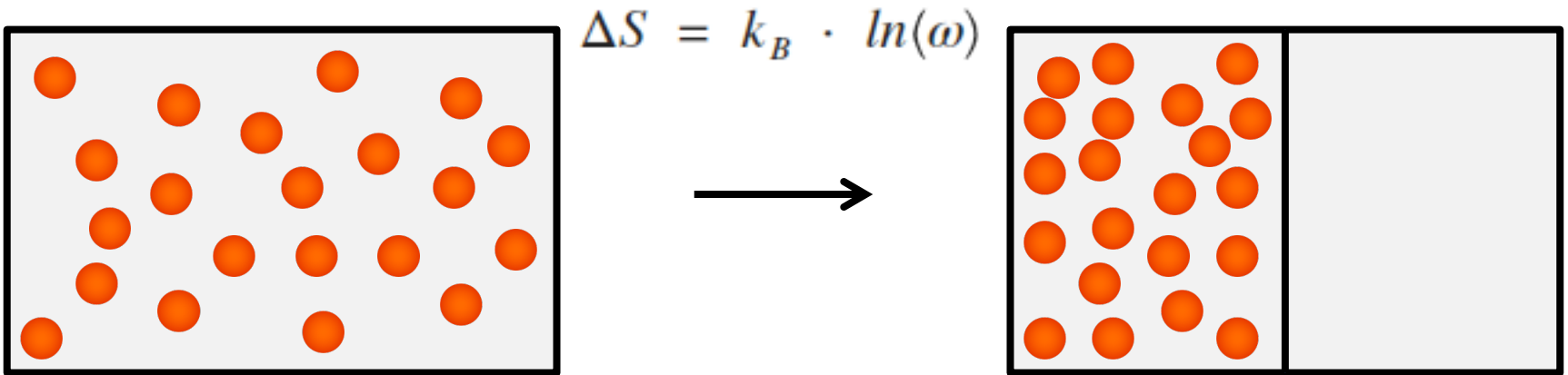
$$\begin{aligned}\Delta W &= - \int_V^{V/2} p \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \int_V^{V/2} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V/2}{V}\right) \\ &= n \cdot R \cdot T \cdot \ln(2)\end{aligned}$$

$$\Delta Q = - \Delta W$$

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} = -n \cdot R \cdot \ln(2)$$

3. Thermodynamique

Example: L'entropie S (désordre)



le nombre des configuration est

$$\begin{aligned}\Delta S &= k_B \cdot \ln \left(\frac{1}{2} \right)^N \\ &= - N \cdot k_B \cdot \ln(2) \\ &= - n \cdot R \cdot \ln(2)\end{aligned}$$

3. Thermodynamique

3.6. 2^{ème} principe de la thermodynamique

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

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{env}}$$

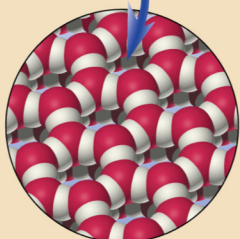
$$\Delta S_{\text{uni}} > 0$$



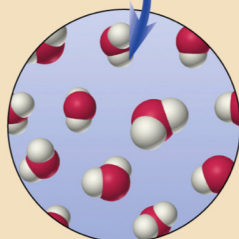
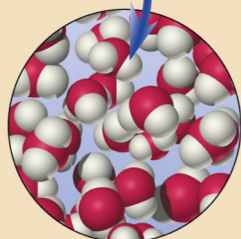
spontanée

Augmentation de l'entropie:

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



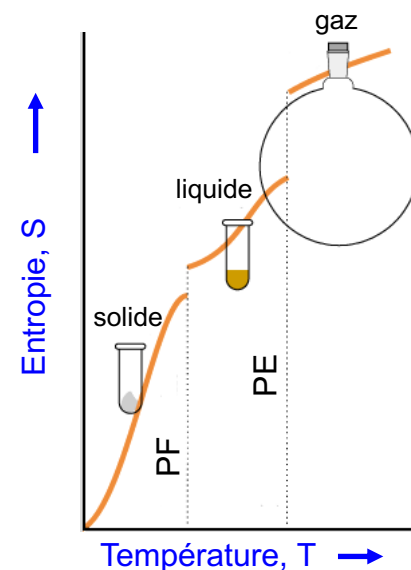
Less disordered,
lower entropy



More disordered,
higher entropy

$S_{\text{substance}}$ augmente:

- elle fond
- elle se vaporise
- T augmente



3. Thermodynamique

3.6.1. Entropies molaires standard

Réactifs (R) → Produits (P)

$$\Delta S_r^0 = \sum n_P (S^0)_P - \sum n_R (S^0)_R$$

En J/(K mol), n = coefficient stoechiométrique
 S^0 = entropie molaire standard

3^{ème} 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)

$S^0(\text{gaz}) \gg S^0(\text{liquides, solides})$

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

Entropies molaires standard (25°C)

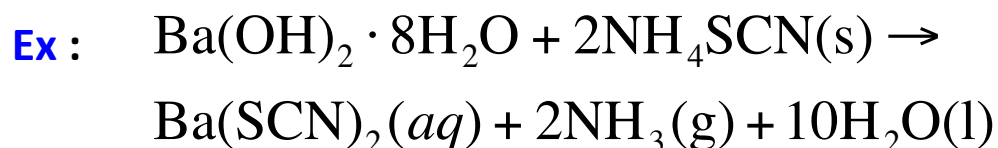
Substance	S_m^0 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
GASES	
ammonia, NH ₃	192.4
carbon dioxide, CO ₂	213.7
hydrogen, H ₂	130.7
nitrogen, N ₂	191.6
oxygen, O ₂	205.1
LIQUIDS	
benzene, C ₆ H ₆	173.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	160.7
water, H ₂ O	69.9
SOLIDS	
calcium oxide, CaO	39.8
calcium carbonate, CaCO ₃ [*]	92.9
diamond, C	2.4
graphite, C	5.7
lead, Pb	64.8

3. Thermodynamique

3.6.2. Processus endothermique

➡ Processus qui absorbe de la chaleur

➡ A pression constante,
Processus endothermique :



$$\Delta_r H > 0$$

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

Réactifs:

3 moles de solide

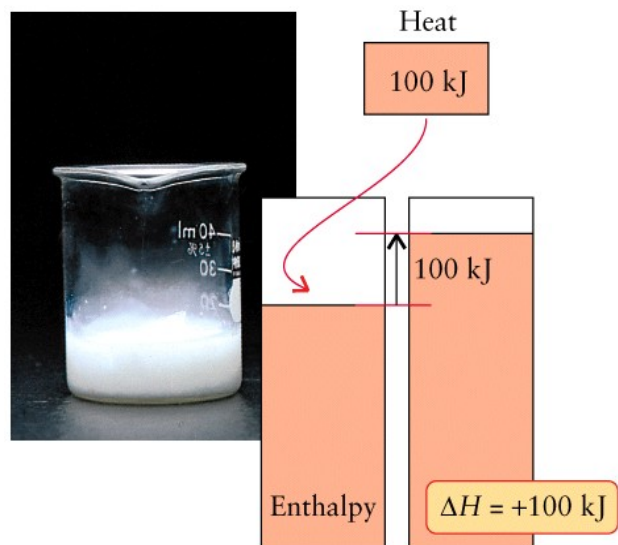
Produits:

1 mole de solide

10 moles de liquide

2 moles de gaz

Le terme entropique domine et permet cette réaction

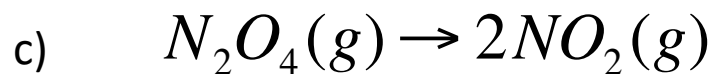
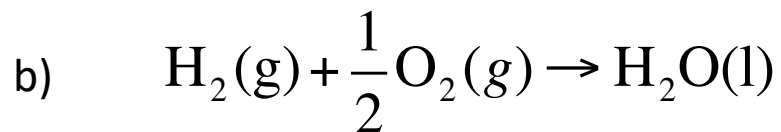


La vapeur d'eau atmosphérique est condensée en givre sur la paroi extérieure du bécher

3. Thermodynamique

QUESTION

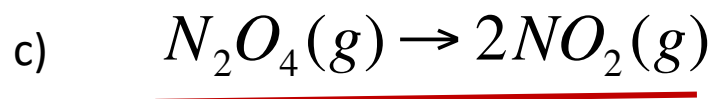
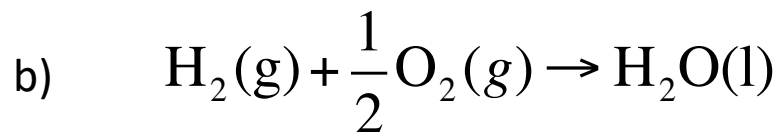
Déterminer la réaction dont l'entropie de réaction standard est positive



3. Thermodynamique

QUESTION

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



Augmentation du nombre de molécules de gaz lors de la réaction

3. Thermodynamique

3.6.3. Estimation de changement de l'entropie dans une réaction

$S^0(\text{glace}):$ 41 J/(mol K)

$S^0_{\text{fus}}(\text{glace} \rightarrow \text{eau}):$ 22.0 J/(mol·K)

$S^0(\text{eau}):$ 69.95 J/(mol K)

$S^0_{\text{vap}}(\text{eau} \rightarrow \text{vapeur}):$ 118.89 J/(mol·K)

$S^0(\text{vapeur}):$ 188.84 J/(mol·K)

$S^0_{\text{sub}}(\text{glace} \rightarrow \text{vapeur}):$ 130.9 J/(mol·K)

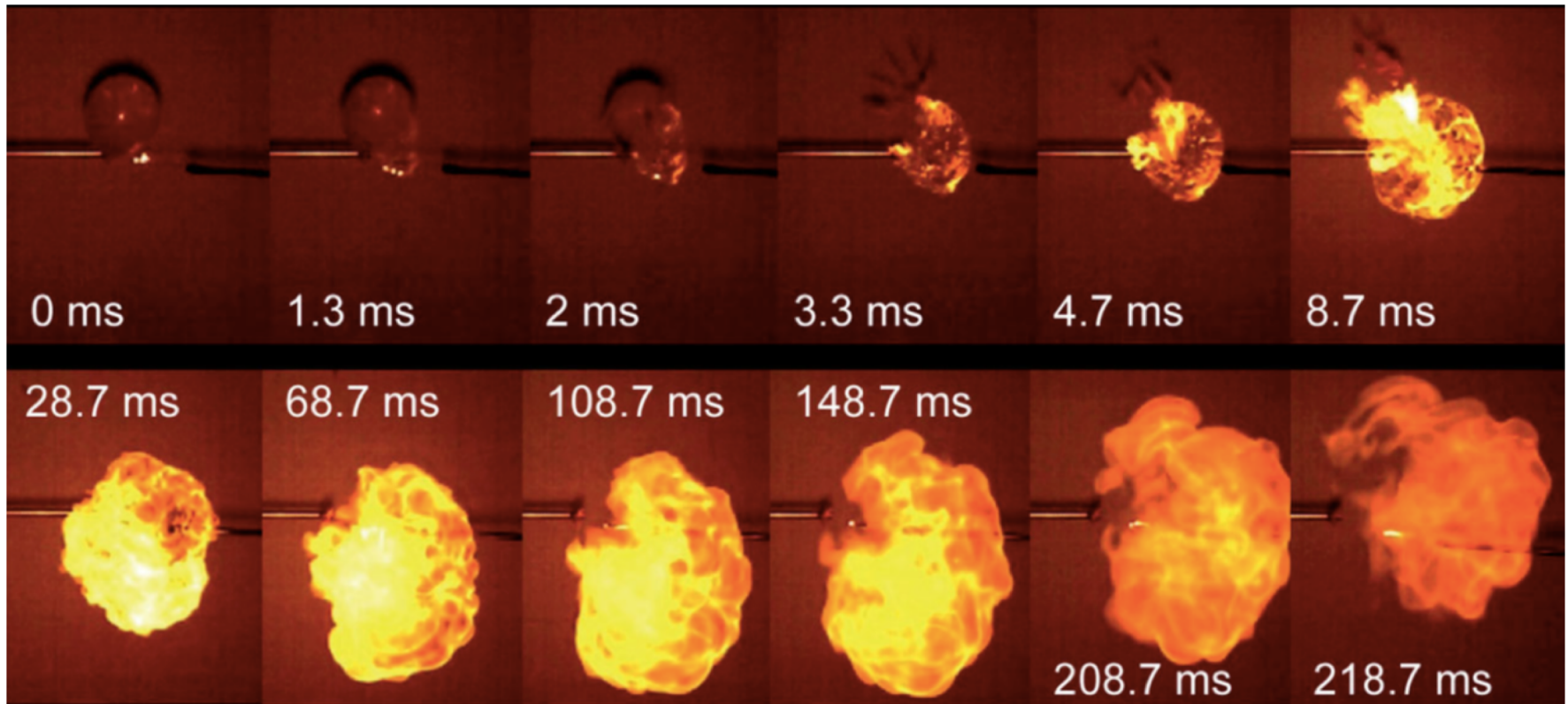
$$S^0_{\text{gas}} > S^0_{\text{liquid}} > S^0_{\text{solid}}$$

Substance	S^0 [J/(mol·K)]	Substance	S^0 [J/(mol·K)]	Substance	S^0 [J/(mol·K)]
Gases		Liquids		Solids	
He	126.2	H ₂ O	70.0	C (diamond)	2.4
H ₂	130.7	CH ₃ OH	126.8	C (graphite)	5.7
Ne	146.3	Br ₂	152.2	LiF	35.7
Ar	154.8	CH ₃ CH ₂ OH	160.7	SiO ₂ (quartz)	41.5
Kr	164.1	C ₆ H ₆	173.4	Ca	41.6
Xe	169.7	CH ₃ COCl	200.8	Na	51.3
H ₂ O	188.8	C ₆ H ₁₂ (cyclohexane)	204.4	MgF ₂	57.2
N ₂	191.6	C ₈ H ₁₈ (isooctane)	329.3	K	64.7
O ₂	205.2			NaCl	72.1
CO ₂	213.8			KCl	82.6
I ₂	260.7			I ₂	116.1

3. Thermodynamique

Expérience:

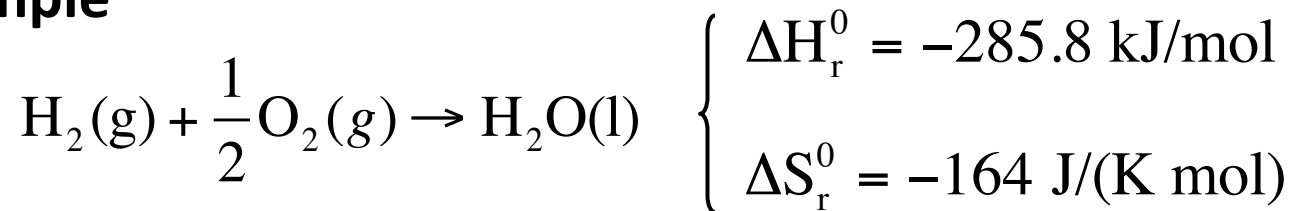
Réaction spontanée



3. Thermodynamique

3.7. Prédiction de la spontanéité d'une réaction

Exemple



$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} = \Delta S_r^0 + \frac{Q}{T}$$

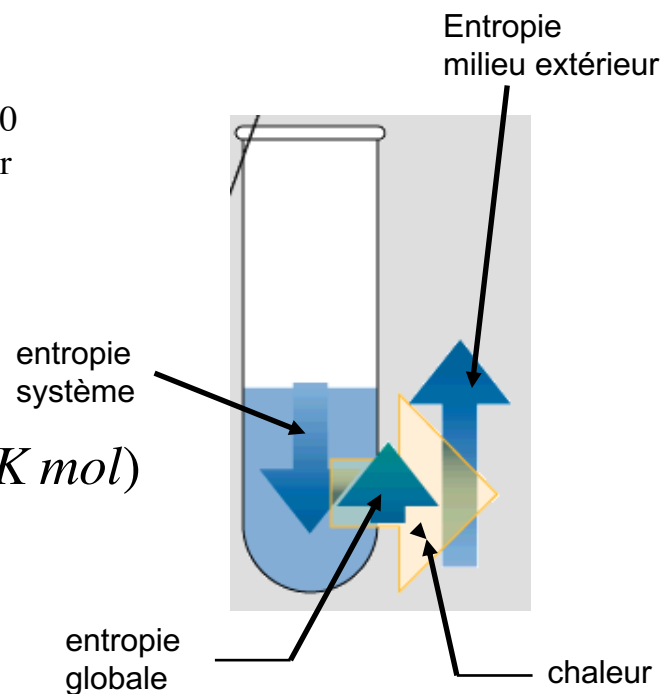
Or Q = chaleur transférée à l'environnement = $-\Delta H_r^0$
(pression constante)

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

$$\Delta S_{\text{univers}} = -164 \text{ J/(K mol)} + \frac{285.8 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} = 795 \text{ J/(K mol)}$$

958 J/(K mol)

$\Delta S_{\text{universe}} > 0$ réaction spontanée



3. Thermodynamique

3.7.1. Enthalpie libre (énergie de Gibbs)

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

Pour un système à **pression externe et température de l'environnement constantes**:

$$\Delta S_{\text{environnement}} = \frac{-\Delta_r H^0}{T}$$

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

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

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



On peut prévoir la spontanéité d'une réaction en étudiant la **variation d'enthalpie libre du système**

$$\Delta_r G^0 = -T \cdot \Delta S_{\text{univers}} \quad \text{variation d'enthalpie libre (unités: J/mol)}$$

G: enthalpie libre,
énergie de Gibbs

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$$

$$\Delta_r G^0 < 0$$



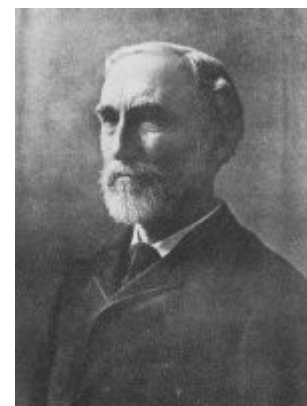
Processus spontané

$$\Delta_r G^0 > 0$$



Processus non spontané

Le processus inverse est spontané



Josiah W Gibbs
(1839 – 1903)

3. Thermodynamique

3.7.2. Enthalpie libre standard ΔG^0

Réactifs (R) $\rightarrow$ Produits (P)

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

ΔG_f^0 Enthalpie libre standard de formation, par mole de composé, 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.

$\Delta G_f^0 < 0$ $\rightarrow$ Le composé est stable par rapport aux corps simples
e.g.: $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$; $\Delta G_f^0 = -237 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_f^0 > 0$ $\rightarrow$ Le composé est instable par rapport aux corps simples
e.g.: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$; $\Delta G_f^0 = 209 \text{ kJ/mol}$

Combinaison des enthalpies libres standard de formation dans une réaction chimique

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

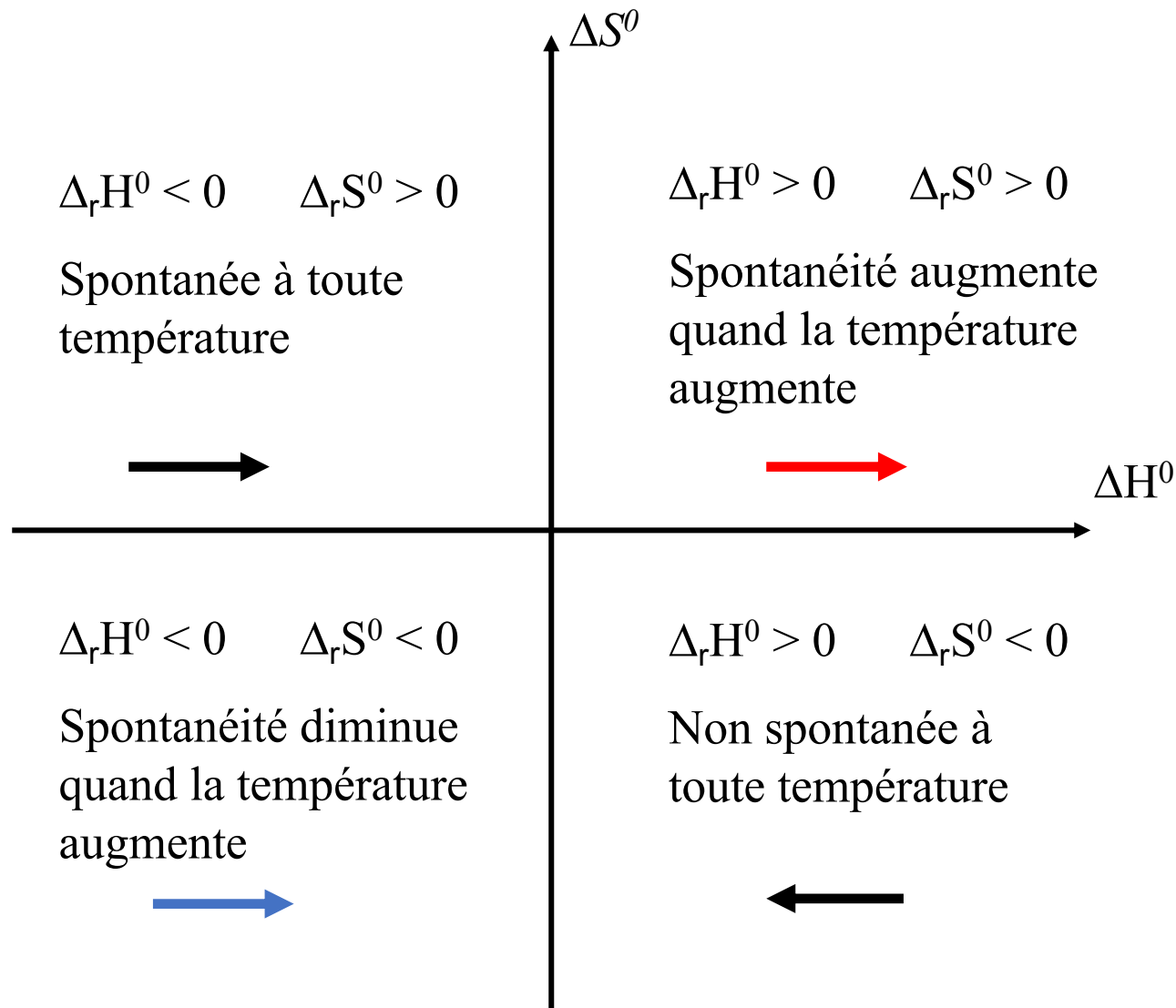
Enthalpie libre standard de réaction en kJ/mol, n = coefficient stœchiométrique
 ΔG_f^0 = enthalpie libre de formation dans les conditions standard.

3. Thermodynamique

3.7.3. Spontanéité de réaction ($\Delta G^0 < 0$) et température

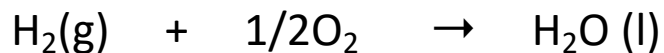
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

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



3. Thermodynamique

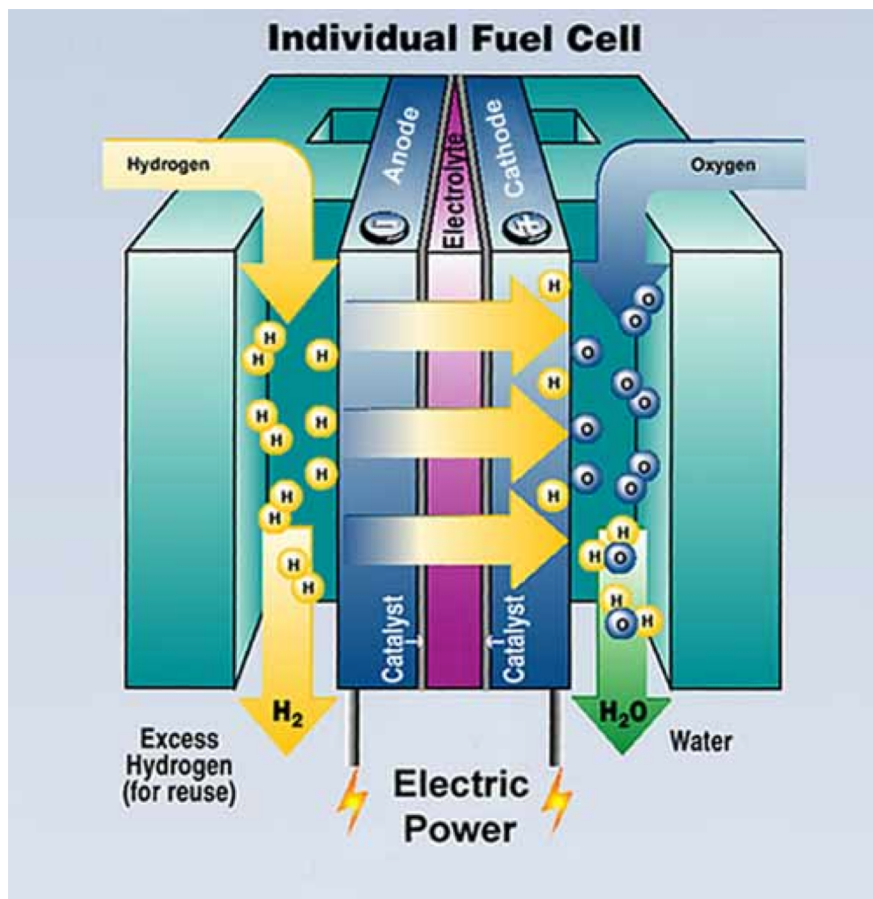
3.7.4. Thermodynamique de la pile à combustible H_2/O_2



$$\Delta_r G^\circ = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

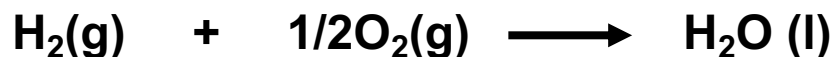
$$\Delta_r H^\circ = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = -163.4 \text{ J/K mol}$$



3. Thermodynamique

3.7.5. Transformation de l'énergie chimique en énergie électrique + thermique



Conditions standard : 1 bar, 298 K

$$\Delta_r G^\circ = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = -163.4 \text{ J/K mol}$$

Dans une transformation réversible de la pile seulement une partie de l'énergie chimique disponible est transformée en énergie électrique. (disponible $\Delta_r H^\circ$, utile : $\Delta_r G^\circ$).

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

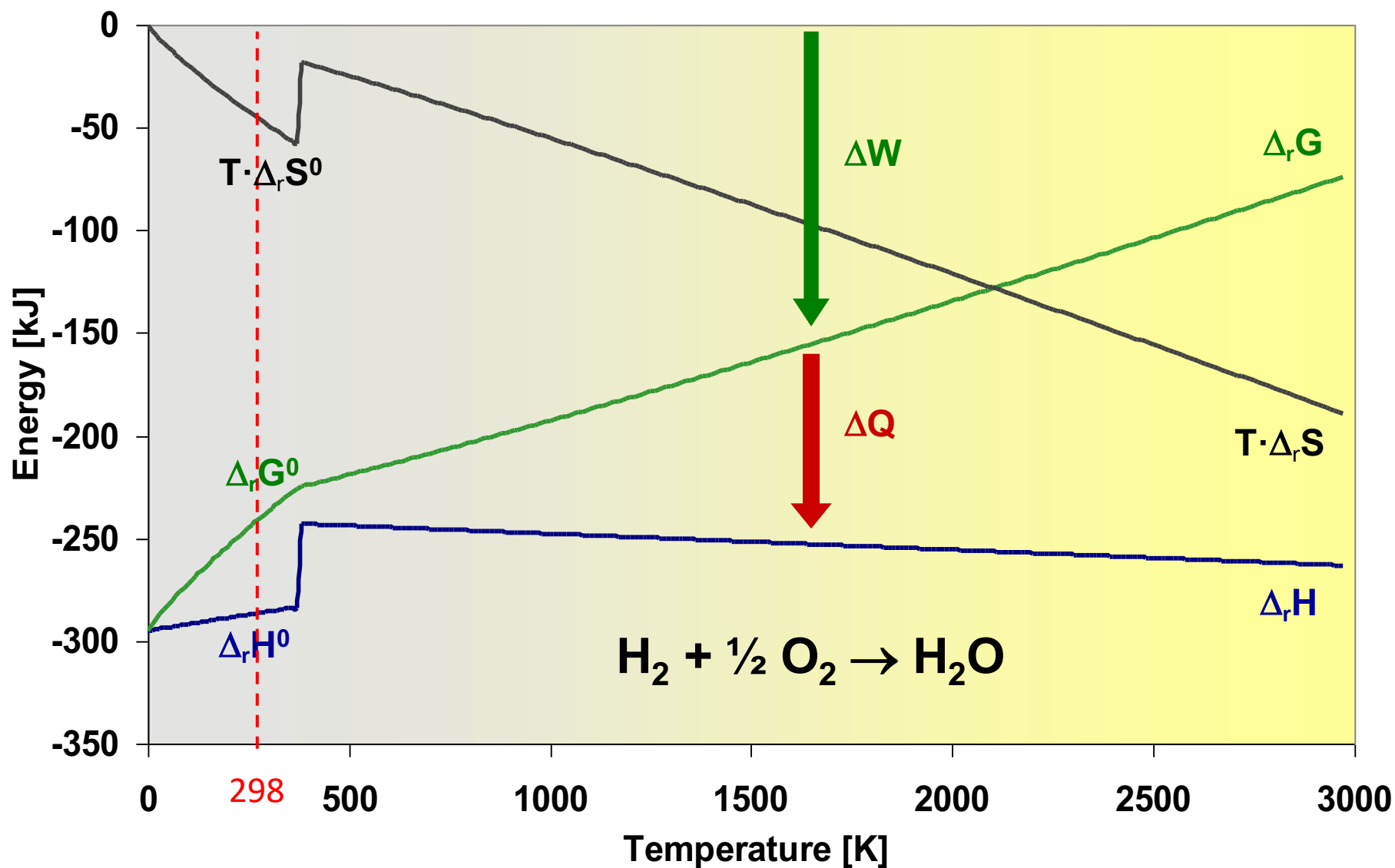
Travail maximal sans expansion ($p \cdot \Delta V$) à T, p = const.

$$\left[\begin{matrix} \text{énergie} \\ \text{utile} \end{matrix} \right] = \left[\begin{matrix} \text{énergie} \\ \text{disponible} \end{matrix} \right] - \left[\begin{matrix} \text{énergie thermique} \\ \text{perdue} \end{matrix} \right]$$

$$\text{Rendement (max.)} = \frac{\text{Energie électrique utile}}{\text{énergie chimique disponible}} = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0} = \frac{-237 \text{ kJ / mol}}{-286 \text{ kJ / mol}} = 0.83$$

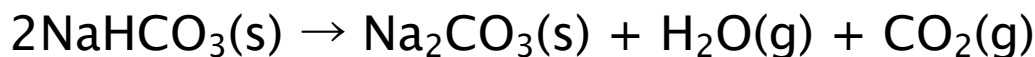
3. Thermodynamique

3.7.6. L'énergie chimique en énergie électrique + thermique



3. Thermodynamique

3.7.7. Réaction chimique devient spontanée



	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

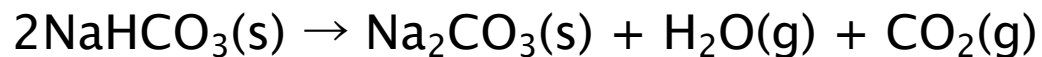
$$\begin{aligned}\Delta G_r^0 &= \sum n_P (\Delta G_f^0)_P - \sum n_R (\Delta G_f^0)_R \\ &= -1044,4 - 228,6 - 394,4 - 2(-851,0) = 34,6 \text{ kJ/mol} \quad > 0 \text{ non spontanée} \\ &\quad \text{à } 298 \text{ K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= \sum n_P (\Delta H_f^0)_P - \sum n_R (\Delta H_f^0)_R \\ &= -1130,7 - 241,8 - 393,5 - 2(-950,8) = 135,6 \text{ kJ/mol} \quad > 0 \text{ endothermique}\end{aligned}$$

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

3. Thermodynamique

3.7.8. Thermodynamique «culinaire»



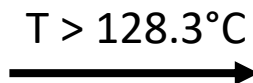
A quelle température la réaction devient-elle spontanée?

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

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



pâte



pain

3. Thermodynamique

3.7.9. Calcul de l'enthalpie libre d'une réaction chimique

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

Réaction spontanée si $\Delta_r G^0 < 0$;

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^p \nu_i \Delta_f G_i^0 (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta_f G_j^0 (\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p \nu_i \Delta_f H_i^0 (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta_f H_j^0 (\text{réactifs})$$

$$\Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^p \nu_i S_i^0 (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r \nu_j S_j^0 (\text{réactifs})$$

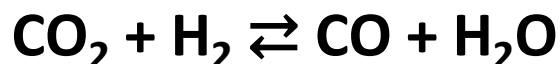
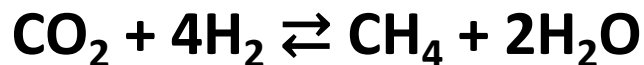
Ou ν_i , ν_j les coefficients stoechiométriques pour les produits et les réactifs respectivement

$\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$ et S^0 : mesures dans des conditions standards et tabulées

3. Thermodynamique

Exemple

Réaction chimique



Dans quel sens les deux réactions sont-elles
lieu à température ambiante?

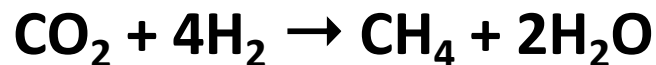
A quelle température le sens des deux
réactions change-t-il?

Substance	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	S_f^0 (J/(mol*K))	$\Delta_f G^0$ (kJ/mol)
CO (g)	-110,5	198,0	-137,3
CO ₂ (g)	-393,5	213,6	-394,38
CH ₄ Methan(g)	-74,85	186,19	-50,8
H ₂ O (g)	-241,8	188,9	-234,6
H ₂ O (l)	-286,0	70,0	-237,2
H ₂	0	130.6	-38.9

3. Thermodynamique

Solution

Réaction chimique



$$\begin{aligned}\Delta H_r [\text{kJ/mol}] &= \Delta H_f(\text{CH}_4) + 2 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta H_f(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2)] \\ &= -74.85 + 2 \cdot (-286.0) - [-393.5 + 4 \cdot 0] = -253.35 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_r [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})] &= \Delta S_f(\text{CH}_4) + 2 \cdot \Delta S_f(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta S_f(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta S_f(\text{H}_2)] \\ &= 186.19 + 2 \cdot 70 - 188.9 - 4 \cdot 130.6 = -385.11 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})\end{aligned}$$

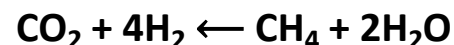
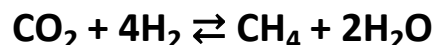
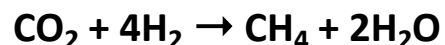
$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = -253.35 \text{ kJ/mol} - T \cdot -385.11 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta G_r = 0 \rightarrow T^* = \Delta H_r / \Delta S_r = 657 \text{ K}$$

$$\Delta G_r < 0 \text{ pour } T < 657 \text{ K}$$

$$\Delta G_r = 0 \text{ pour } T = 657 \text{ K}$$

$$\Delta G_r > 0 \text{ pour } T > 657 \text{ K}$$



3. Thermodynamique

Solution

Réaction chimique



$$T > 100^\circ\text{C}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_r [\text{kJ/mol}] &= \Delta H_f(\text{CO}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta H_f(\text{CO}_2) + \Delta H_f(\text{H}_2)] \\ &= -110.5 + (-241.8) - [-393.5 + 0] = 41.2 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_r [\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})] &= \Delta S_f(\text{CO}) + \Delta S_f(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta S_f(\text{CO}_2) + \Delta S_f(\text{H}_2)] \\ &= 198 + 188.9 - 213 - 130.6 = 43.3 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})\end{aligned}$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = 262 \text{ kJ/mol} - T \cdot 43.3 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$\Delta G_r < 0 \text{ pour } T > 679^\circ\text{C}$$

