

**UNIVERSITE INB KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT DE BIOLOGIE**



Filière : Sciences Biologique

Module :

Thermodynamique et chimie des solutions

Présenter par :

Dr LELLOU Salima

AVANT PROPOS

Ce document de cours en chimie générale est essentiellement destiné aux étudiants de la filière LMD (première année en licence L1 des sciences de la nature et de la vie (SNV), des sciences et technologies (ST) et sciences des matériaux (SM), ainsi qu'aux étudiants de première année en Médecine, pharmacie et médecine dentaire dans les futures promotions de notre université.

Ce travail modeste vise à consolider certains concepts clés de la chimie et facilite leur compréhension, en intégrant une synthèse des informations essentielles sur acides et les bases, l'oxydo-réduction et les piles électrochimique, la cinétique chimique, la thermodynamique. Pour chaque section, nous récapitulons les intitulés des définitions et des concepts à comprendre.

TABLE DE MATIERE

CHAPITRE I

Acides et bases

I.1 Généralités sur les acides et les bases	1
I.1.1 Définitions	1
I.2. Introduction	1
I.3. Polyacide et polybase	2
I.4. Ampholyte	2
I.5. Réactions acido-basique	3
I.5.1. Réaction acido-basique en milieu aqueux	3
I.5.2. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques	4
I.5.3 Equilibre de dissociation de l'eau	4
I.5.4. Constante d'acidité K_a	4
I.5.5. Force d'un acide ou d'une base	5
I.6. Détermination du pH d'une solution	6
I.6.1. pH de l'eau	6
I.6.2. Echelle du Ph	6
I.6.3. Domaine de prédominance	6
I.6.4. Détermination du pH de monoacide ou monobase	7
I.6.4.1. pH d'un acide fort	8
I.6.4.2. pH d'une base forte	9

CHAPITRE II

Oxydoréduction et les piles électrochimique

II.2. Définition	11
II.2.1. L'oxydant	11

II.2.2. Le réducteur	11
II.2.3. Oxydation	11
II.2.4. Réduction	11
II.2.5. Couple redox	11
II.2.6. Réaction d'oxydo-réduction	12
II.3 Nombre d'oxydation	12
II.3.1. Définitions	12
II.4. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction	12
II.5.Pile Daniell	13
II.5.1.Principe de la pile	13
II.6.2. Equation de Nerst	15
II.6.3. Détermination de la polarité d'une pile	16
II.6.4. La force électromotrice d'une pile électrochimique (F.E.M)	17
II.6.5. La constante d'équilibre	17

CHAPITRE III

Cinétique chimique

III.1.Introduction	19
III.2. Vitesse de réaction	19
III.4. Ordre de la réaction	20
III.4.1.1.Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$)	21
III.4.1.2.Réaction d'ordre zéro ($\alpha=0$)	21
III.4.1.2.Réaction d'ordre 1 ($\alpha=1$)	22
III.4.1.2.Réaction d'ordre 2 ($\alpha=2$)	23
III.5. Energie d'activation - Equation d'Arrhénius	25
III.6. Détermination de l'énergie d'activation	25

CHAPITRE IV

Thermodynamique

IV.1.Introduction	28
IV.2. Le système et le milieu extérieur	28
IV.2.1.La Frontière	28
IV.2.2. Système ouvert, Système fermé et Système isolé	28
IV.3. L'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur	29
IV.3.1.Le signe de l'énergie	29
IV.4. Les variables d'état d'un système	29
IV.4.1Etat d'équilibre thermodynamique d'un système	29
IV.4.2. Transformation réversible et transformation irréversible	30
VI.4.3 Fractions molaires et fractions massiques	30
IV.4.3.Equation d'état d'un système	31
VI.5.1. Expression du travail mécanique	31
IV.4.5. Capacité calorifique molaire d'un corps pur	32

CHAPITRE IV

Principes de la thermodynamique

V.1.Le premier principe de la thermodynamique	33
V.1.1.Enoncé	33
V.2. APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE	33
V.2.1. Chaleur de réaction à volume constant Q_V et chaleur de réaction à pression constante Q_P . Lois de HESS	33
V.2.2.Conséquences	35
V.2.3. Calcul de la chaleur d'une réaction à partir des chaleurs de formation (enthalpies de formation) des produits et des réactifs	36
V.2.4. Relation entre la chaleur de réaction à (P,T) constantes : $Q_P(\Delta H)$ et la chaleur de réaction à (V,T) constants : $Q_V(\Delta U)$	37
V.2.5. Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température	38

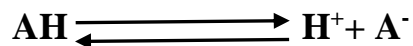
V.3. Enthalpie de formation de liaison	40
V.3.1. Définition	40
V.3.2. Enthalpie de dissociation ou Energie de liaison	40
V.4. Second principe de la thermodynamique	43
V.5. Variation de l'entropie ΔS_R lors d'une réaction chimique	48
V.6. Enthalpie libre : G et énergie libre : F	48
V.6.1. Définition	48
V.7. Variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique à partir des enthalpies libres de formation des produits et des réactifs	50

I.1 Généralités sur les acides et les bases

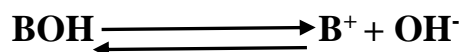
I.1.1 Définitions

Arrhenius (1887)

Un acide est un composé qui, dans l'eau, libère un ou plusieurs protons.



Une base est un composé qui, dans l'eau, libère un ou plusieurs Hydroxydes.



Bronsted

D'après Bronsted :

- Un acide est une espèce pouvant libérer un proton H^+ pour le donner à une autre espèce;
- Une base est une espèce susceptible de capter un proton en provenance d'une autre espèce.

I.2.Introduction :

Alors que dans le cas des réactions acido-basiques, il y a transfert de protons entre un acide (donneur de H^+) et une base (accepteur de H^+). Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a transfert de charges électriques entre un donneur et un accepteur d'électrons. Ce transfert peut avoir lieu de deux manières différentes:

- Entre une espèce chimique en solution et un métal conducteur de courant électrique (électrode) \rightarrow Réaction électrochimique.
- Entre deux espèces chimiques en solution (oxydant et réducteur).



L'acide et la base sont dits « conjugués », ils forment un couple acido-basique noté: acide /base

Exemple



Couple: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

L'ion acétate CH_3COO^- est la base conjuguée de l'acide acétique CH_3COOH

Les acides et les bases de Lewis

-Un acide de Lewis est toute espèce qui peut accepter une paire d'électrons offerte par une autre espèce chimique lors d'une réaction.

Exemple : $\square \text{AlCl}_3$

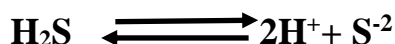
-Une base de Lewis est toute espèce qui possède une paire d'électron non-liante et qui peut offrir une paire d'électrons à une autre espèce chimique lors d'une réaction.

Exemple : $|\text{NH}_3$

I.3. Polyacide et polybase

Un polyacide est une espèce pouvant libérer 2 ou plusieurs protons; une polybase est une espèce pouvant fixer 2 ou plusieurs protons.

Exemple :



H_2S est un diacide capable de libérer deux protons

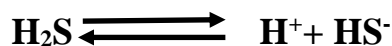
S^{2-} est une dibase capable de fixer deux ions H^+

I.4. Ampholyte

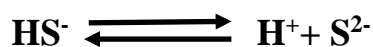
Un ampholyte est un composé qui peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base. Les solutions correspondantes sont dites « amphotères ».

Exemple : L'ion HS^-

Couple 1: $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$



Couple 2: $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$



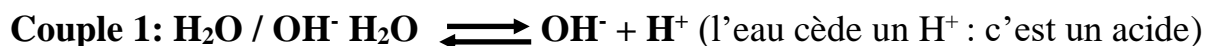
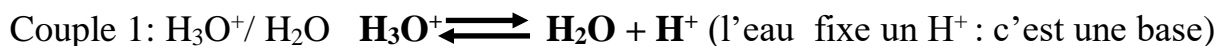
I.5. Réactions acido-basique

Une réaction acido-basique implique deux couples acide-base conjuguée qui échangent des protons

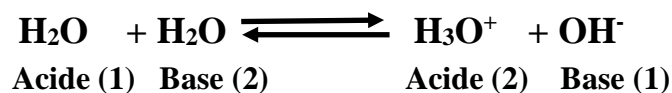


I.5.1. Réaction acido-basique en milieu aqueux

L'eau est un ampholyte appartenant aux deux couples suivant :

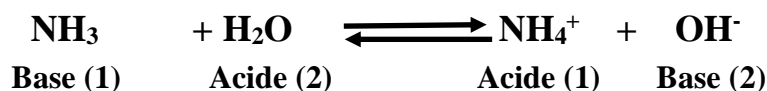
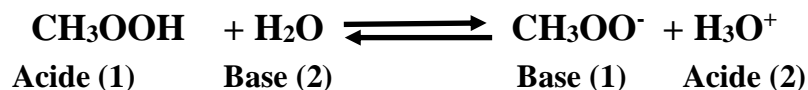


Le caractère ampholyte de l'eau se traduit par la superposition des réactions



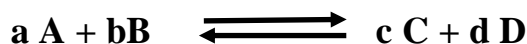
Cette réaction est la réaction d'autoprotolyse de l'eau

Lorsque on introduit (HA) ou une base (B) dans de l'eau, il se produit alors une réaction entre la substance introduite et le solvant (eau) :



I.5.2. Constante d'équilibre dans les réactions acido-basiques

La constante d'équilibre de toute réaction acido-basique est donnée par la loi d'action de masse



$$K = \frac{\text{activités des produits}}{\text{activités des réactifs}}$$

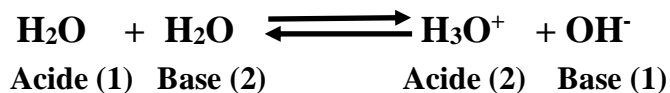
$$K = \frac{[C]_{\text{eq}}^c \cdot [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^a \cdot [B]_{\text{eq}}^b}$$

$[A]_{\text{eq}}$, $[B]_{\text{eq}}$, $[C]_{\text{eq}}$, $[D]_{\text{eq}}$ sont les concentrations de A, B, C et D à l'équilibre

I.5.3 Equilibre de dissociation de l'eau

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est caractérisé par une constante

d'équilibre K_e appelée produit ionique d'eau

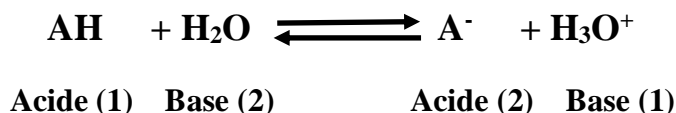


$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C } K_e = 10^{-14} \quad \Longrightarrow \quad \text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

I.5.4. Constante d'acidité K_a

Lorsqu'un acide faible AH est mis dans l'eau, il se produit une dissociation



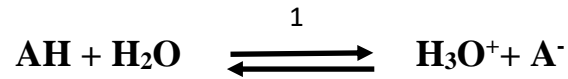
La constante d'équilibre de dissociation de l'acide HA, appelé la constante d'acidité K_a , s'écrit :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

On pose que : $pK_a = -\log K_a$

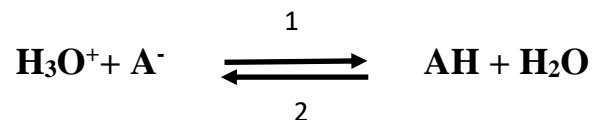
I.5.5. Force d'un acide ou d'une base

-Un acide est d'autant plus fort qu'il cède facilement son proton H^+



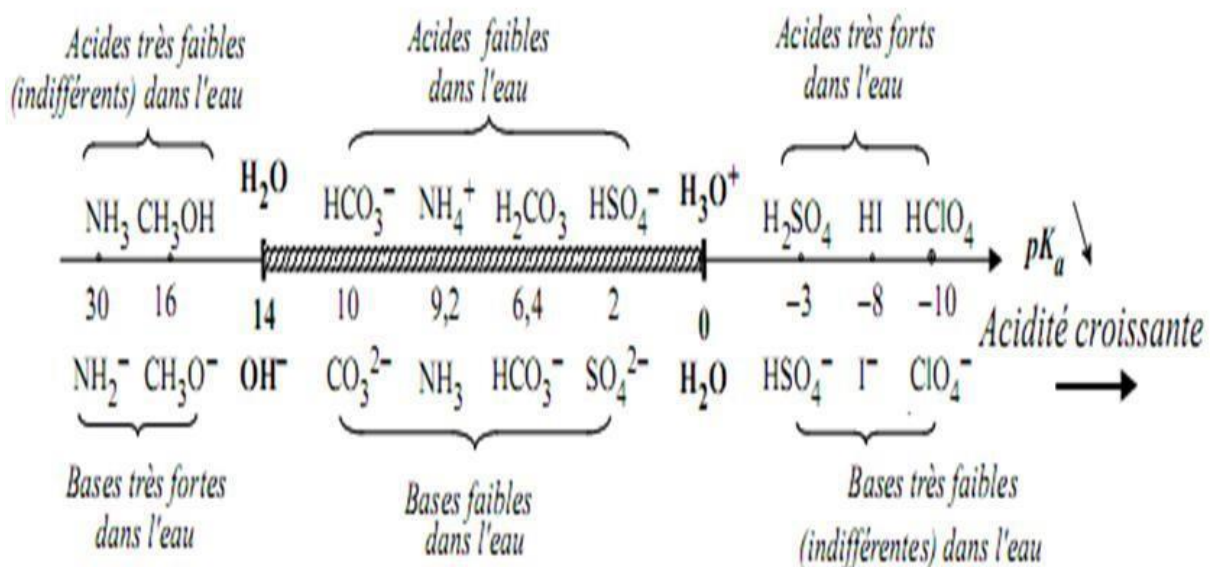
Plus l'acide est fort, plus l'équilibre se déplace dans le sens 1 et par conséquent K_a est grand et pK_a est petit.

-Une base est d'autant plus forte qu'elle capte facilement son proton H^+ (la base se protone).



Plus la base est forte, plus l'équilibre se déplace dans le sens 1 et par conséquent K_a du couple HA/A^- du couple acido-basique est petit et pK_a est grand.

Exemples de couples acido-basiques :



I.6. Détermination du pH d'une solution

I.6.1. pH de l'eau

Soit l'autoprotolyse de l'eau

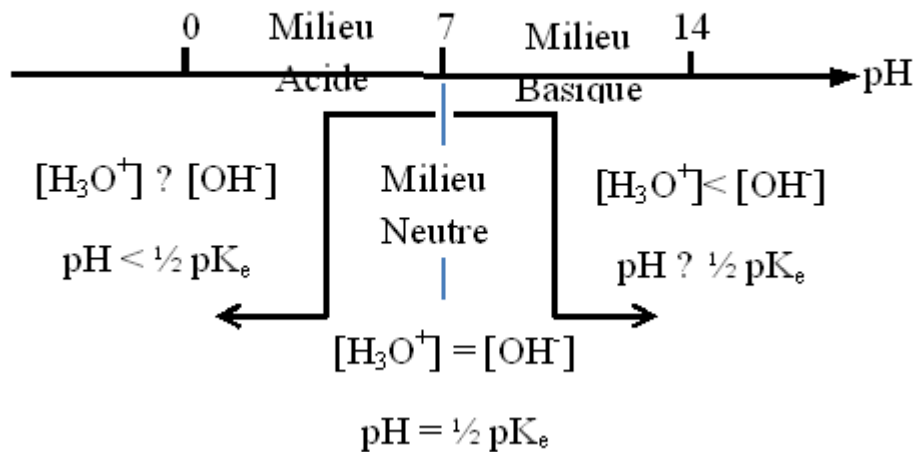


- On remarque que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
 - $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$
 -
- $$\left. \begin{array}{l} \text{On remarque que } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \\ K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} \end{array} \right\} [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(10^{-7}) = 7$$

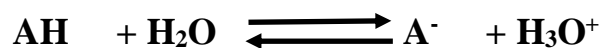
pH de l'eau pure est égale à 7

I.6.2. Echelle du pH



I.6.3. Domaine de prédominance

On considère l'équilibre Acide \rightleftharpoons Base



Question : à un pH donné, quelle est l'espèce (acide ou base) est majoritaire ?

L'expression de la constante d'acidité

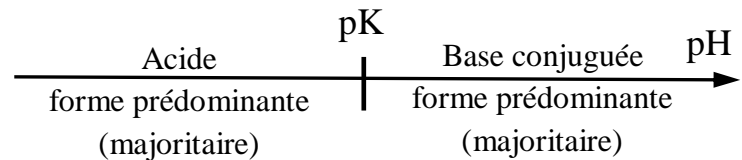
$$K_a = \frac{[H_3O^+][Base]}{[Acide]}$$

Peut se mettre sous la forme

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acide]}$$

Conclusions :

- Si $pH = pK_a \implies [Acide] = [Base]$
- Si $pH > pK_a \implies [Acide] < [Base]$
- Si $pH < pK_a \implies [Acide] > [Base]$



I.6.4. Détermination du pH de monoacide ou monobase

a) Protocol général

1- Etablir les équations chimiques

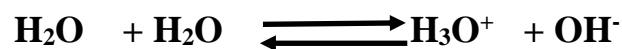
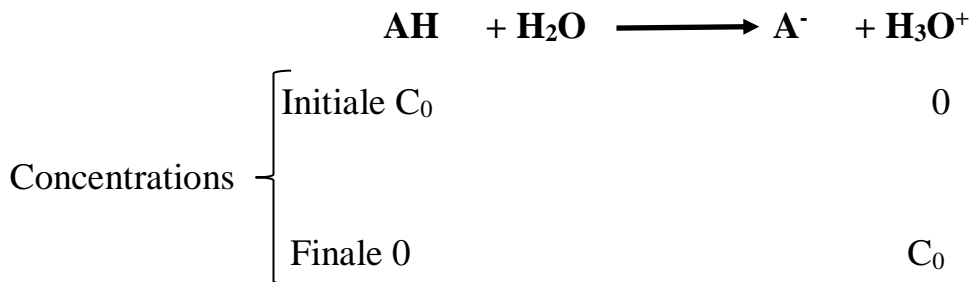
2- Dénombrer les espèces présentes

3- Etablir les relations mathématiques : Il doit y avoir autant de relations que d'espèces dénombrées pour que le système soit déterminé ; différentes type de relation sont :

- Les bilans de matière (BM), ou conservation de la matière :
- L'électroneutralité (EN), ou bilan de charges ;
- Les relations relatives aux équilibres chimiques (K_a en particulier)

3- Résoudre par le calcul en faisant éventuellement, pour simplifier ce calcul, des approximations qui seront toujours vérifiées à posteriori

Le but du jeu est d'exprimer $[H_3O^+]$ en fonction des grandeurs K_a , K_e et C_0

I.6.4.1. pH d'un acide fortEquations chimiques : (acide fort dissolution complète)Espèces présentes A^- , H_3O^+ , OH^- (On ne tient pas compte de H_2O ; $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$)Bilans de matière (BM) $C_0 = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$, on peut négliger $[\text{AH}]$ (acide entièrement dissocié)

$$\implies [\text{A}^-] = C_0$$

L'électroneutralité (EN) (bilan de charge)

[Charges positives] = [Charges Négatives]

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]; \text{ comme } [\text{A}^-] = C_0 \implies C_0 + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Equilibres

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14} \implies [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

On injecte dans cette expression de $[\text{OH}^-]$ dans le bilan de charge, on obtient

$$C_0 + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En multipliant cette dernière expression par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on obtient

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

La résolution de cette équation de second degré donne $[\text{H}_3\text{O}^+]$, donc

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+])$$

Approximations et simplification

En milieu acide $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est plus élevée que $[\text{OH}^-]$

Comme $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$, on peut considérer que $[\text{OH}^-] \leq 10^{-7}\text{M}$

Si on est dans les conditions où $C_0 \geq 10^{-6}\text{M}$ c'est-à-dire $[\text{A}^-] = C_0 \geq 10^{-6}\text{M}$, dans la relation d'électronégativité on peut négliger la concentration en OH^- , car $[\text{OH}^-] \ll [\text{A}^-] \implies$ la relation d'électronégativité se simplifie : $C_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]$

On peut considérer dans ces conditions la majorité des protons en solution viennent de la dissolution de l'acide.

$$\implies \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

Vérification des approximations

En règle générale on considérera qu'une concentration est négligeable par rapport à une autre si elle diffère d'au moins un facteur de 10.

Si $C_0 < 10^{-6}\text{M}$ (solution acide diluée), on devra résoudre l'équation de second degré en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ pour obtenir la bonne valeur du pH, car on ne peut négliger l'apport naturel en H_3O^+ dû à la dissociation de l'eau.

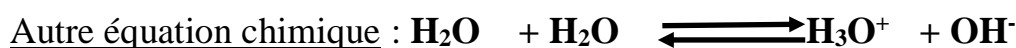
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_0[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$\implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2}$$

I.6.4.2. pH d'une base forte

La démarche est analogue. On traitera NaOH

NaOH est une base forte, en milieu aqueux elle est dissociée complètement en Na^+ et OH^- et on considèrera que la réaction est totale



Espèces présentes : Na^+ , H_3O^+ , OH^-

Electroneutralité : $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$

Milieu basique \implies dans le bilan d'électroneutralité on peut considérer que, à ($C_0 \geq 10^{-6}M$), $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$, donc aussi devant $[Na^+]$

$$\implies [OH^-] = [Na^+]$$

Bilan de matière : $C_0 = [OH^-] = [Na^+]$

Équilibres : $K_e = [H_3O^+]. [OH^-] = 10^{-14} \implies [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$

Si on tient compte du bilan de matière $\implies [H_3O^+] = \frac{K_e}{[Na^+]} = \frac{K_e}{C_0}$

$$\implies pH = -\log([H_3O^+]) = -\log\left(\frac{K_e}{C_0}\right)$$

$$\implies pH = 14 + \log C_0$$

Remarque :

On a fait une approximation que $[H_3O^+]$ était négligeable devant $[Na^+]$; mais en solution très diluée ($C_0 < 10^{-6}M$) l'apport naturel de H_3O^+ (dissolution de l'eau) fait qu'on ne peut pas négliger dans le bilan de charge. Donc :

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{K_e}{[H_3O^+] + [Na^+]} = \frac{K_e}{[H_3O^+] + C_0}$$

$$[H_3O^+]^2 + C_0[H_3O^+] - K_e = 0$$

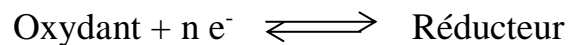
$$\implies [H_3O^+] = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2}$$

Le tableau ci-dessous résume les principales lois pour le calcul du pH.

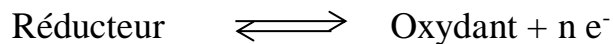
	$C_0 \geq 10^{-6}M$	$C_0 < 10^{-6}M$
Acide fort	$pH = -\log C_0$	$pH = -\log([H_3O^+], [H_3O^+] = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2})$
Base forte	$pH = 14 + \log C_0$	$pH = -\log([H_3O^+], [H_3O^+] = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2})$
Acide faible	$pH = \frac{1}{2}(Pka - \log C_0)$	$pH = \frac{1}{2}(kaC_0 + \log C_0)$
Base faible	$pH = 7 + \frac{1}{2}(Pka + \log C_0)$	

II.2. Définition

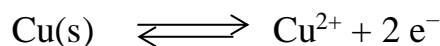
II.2.1. L'oxydant : Un oxydant est une espèce chimique susceptible de gagner un ou plusieurs électrons, lors d'une réaction durant laquelle il se réduit. La demi-équation électronique d'une oxydation s'écrit :



II.2.2. Le réducteur : un réducteur est une espèce chimique susceptible de perdre un ou plusieurs électrons, lors d'une réaction durant laquelle il s'oxyde. La demi-équation électronique d'une oxydation s'écrit :

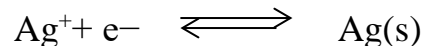


II.2.3. Oxydation : l'oxydation est toute réaction correspondant à une perte d'électrons

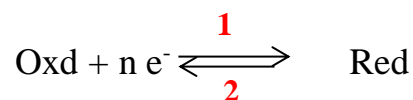


:

II.2.4. Réduction : Inversement à l'oxydation ; on appelle réduction toute réaction correspondant à un gain d'électrons



II.2.5. Couple redox : A tout oxydant correspond donc nécessairement un réducteur associé. On définit ainsi un couple oxydant-réducteur, tel que :



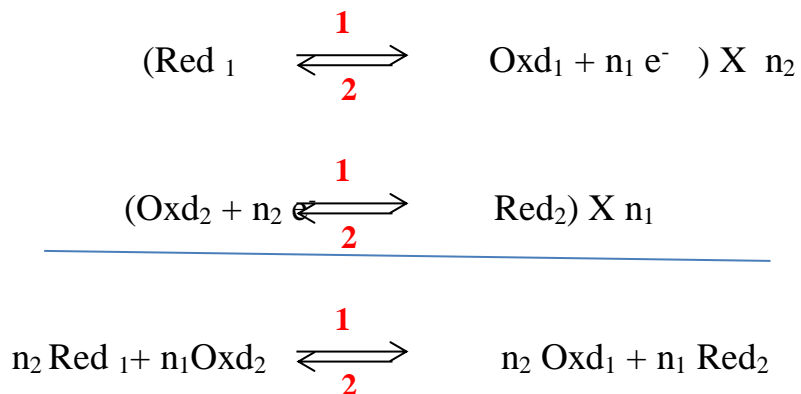
CHAPITRE II : Oxydoréduction et les piles électrochimique

Où la réaction 1 correspond à une réduction et la réaction 2 correspond à une oxydation. Par convention, le couple redox s'écrit : Ox/Red.

Ainsi aux couples précédemment cités correspond aux couples Cu^{2+}/Cu et Ag^+/Ag

II.2.6. Réaction d'oxydo-réduction

Pour qu'un réducteur puisse céder ses électrons, il faut qu'un oxydant d'un autre couple puisse les accepter. Les réactions d'oxydo-réduction mettent ainsi toujours en jeu deux couples redox.



II.3 Nombre d'oxydation

II.3.1. Définitions : L'état ou le degré d'oxydation d'un élément est caractérisé par un nombre d'oxydation (NO). C'est un nombre entier positif, négatif ou nul, représenté en chiffres romains. Il indique l'importance de la perte ou du gain d'électrons de l'élément, par rapport à l'atome neutre.

II.3.2. Détermination du nombre d'oxydation

Les principales règles permettant de déterminer le NO d'un élément :

- i) Atome isolé neutre : NO = 0 Na ; Al : NO = 0.
- ii) Combinaisons neutres formées d'un seul élément : NO = 0 Br_2 ; O_2 : NO = 0
- iii) Ions monoatomiques : le NO = charge portée par l'ion S^{2-} (-II) ; Sn^{4+} (+IV)
- iv) La somme algébrique des NO des atomes constituant H_2O : $2 \text{NO}(\text{H}) + \text{NO}(\text{O}) = 0$ un groupement atomique = charge globale du groupement MnO_4^- : $\text{NO}(\text{Mn}) + 4 \text{NO}(\text{O}) = -1$

- v) v) Le NO du fluor (élément le plus électronégatif) = -I (sauf dans F_2 NO = 0)
- vi) L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un NO = -II sauf si des liaisons F-O ou O-O sont présentes.
- vii) Le NO de H = +I sauf dans H : NO = 0 et dans les hydrures NaH : NO(H) = -I

II.4. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction ?

- Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur NO. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le NO le plus élevé.
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque demi-réaction soit le même.
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître). - Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O .

II.5.Pile Daniell : Principe de la pile.

- Deux électrodes métalliques : Zn et Cu plongent respectivement dans une solution de Zn^{2+} ($ZnSO_4$) et de Cu^{2+} ($CuSO_4$).

Les deux électrodes sont reliées par un **pont salin** ou une **paroi poreuse**.

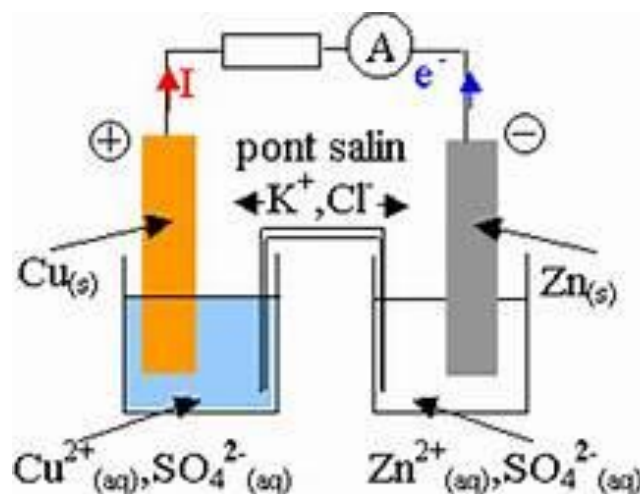


Figure 1 : Pile de Daniell

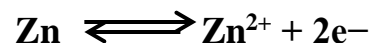
Remarque :

Le rôle du pont salin ou de la paroi poreuse est d'assurer le passage des ions, pour assurer la neutralité électrique des électrolytes (des solutions).

Le système constitue un générateur capable de faire circuler des électrons du pôle négatif vers le pôle positif (la cathode). Dons une circulation du courant électrique, I , du pôle (+) vers le pôle (-)

A l'anode (le pôle (-))

- Oxydation (perte d'électrons)



- Les ions Zn^{2+} passent en solution, les 2e^- restent sur la lame de Zn, qui se solubilise.

- L'électrode de Zn est appelée **anode** car elle est le siège d'une oxydation.

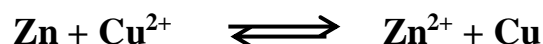
- A la cathode (le pôle (+))

- Réduction (gain d'électrons)



- Les ions Cu^{2+} se déposent sur l'électrode sous forme de Cu métallique.

- L'électrode de Cu, siège d'une réduction, est appelée **cathode**

-La réaction globale :**II.6. Potentiel d'oxydo-réduction :****II.6.1. Potentiel normal (standard)**

Le pouvoir oxydant réducteur d'une espèce chimique est caractérisé par son potentiel redox E^0 . E^0 est mesuré dans les conditions normales de température et de pression ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1\text{atm}$, $[]=1\text{mole/l}$), par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH).

On le note : $E^0_{(\text{oxd/red})}$

Par convention : $E^0_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0\text{ volt}$

Exemple :

$E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76\text{ volt}$, $E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0,34\text{ volt}$

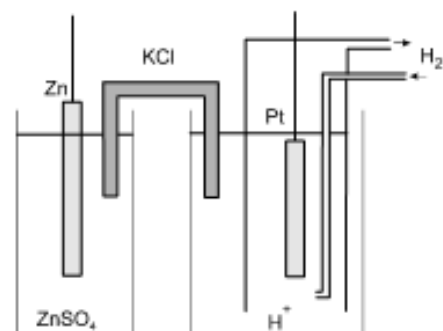
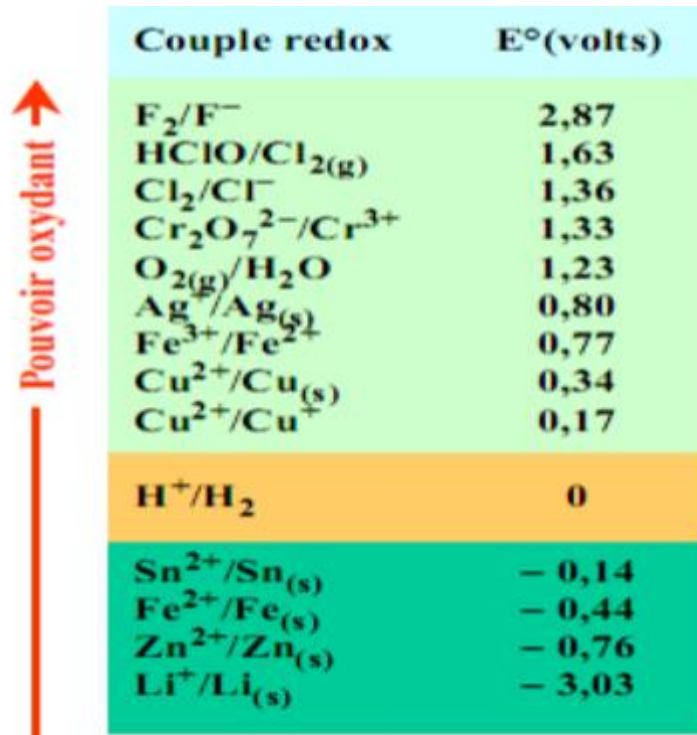


Figure 2 : Mesure du potentiel standard

$$E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ volt}$$

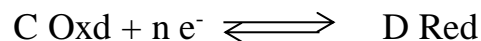
Ci-dessous le potentiel standard de quelques couples redox par à l'électrode normale d'hydrogène



Couple redox	E^0 (volts)
F_2/F^-	2,87
$\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{g})}$	1,63
Cl_2/Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0,17
H^+/H_2	0
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}$	- 0,14
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$	- 0,76
$\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}$	- 3,03

II.6.2. Equation de Nerst:

Le pouvoir oxydant réducteur d'une espèce dépend non seulement de E^0 mais aussi des concentrations en solution. Soit la réaction :



Le potentiel d'un couple oxydo-réducteur est mesuré par la loi de Nerst.

$$E_{\text{oxd/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nf} \log \frac{[a_{\text{oxd}}]^c}{[a_{\text{red}}]^D}$$

Avec :

$E_{\text{oxd/red}}$: est le potentiel d'électrode (Volt).

$E^0_{\text{oxd/red}}$: est le potentiel d'électrode standard (Volt).

CHAPITRE II : Oxydoréduction et les piles électrochimique

R : est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : est la température absolue (K).

F : constante de Fraday (96500 coulomb)

n : nombre d'électrons mis en jeu pendant une réaction d'oxydation ou de réduction.

a_{oxd} et a_{red} sont les activités des oxydants et des réducteurs respectivement.

C et D sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

A température ambiante ($T=25^\circ\text{C}$), l'équation de Nerst sera simplifiée :

$$E_{\text{oxd/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[a_{\text{oxd}}]^C}{[a_{\text{red}}]^D}$$

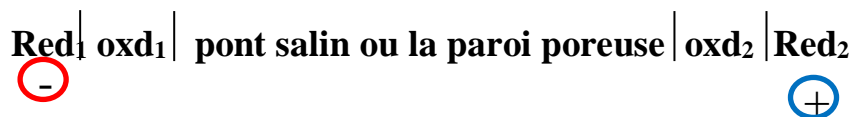
Remarque :

- L'activité des gaz, c'est leurs pressions ($a_{\text{H}_2} = p(\text{H}_2)$).
- L'activité des ions, c'est leurs concentrations ($a_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}]$).
- L'activité des solide est égale à 1, $a_{\text{zn}}=1, a_{\text{Ca}}=1$

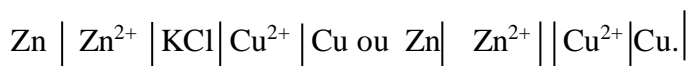
II.6.3. Détermination de la polarité d'une pile :

La polarité d'une pile électrochimique peut être déterminée par deux manières :

1- Soit en se basant sur l'écriture de la pile :

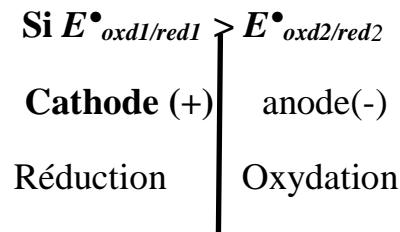


Ainsi la pile de Daniell peut être décrite de la manière suivante :



Cette écriture correspond à la demi pile Zn^{2+}/Zn (l'anode) associée à la demi pile Cu^{2+}/Cu (la cathode) par l'intermédiaire d'un pont salin (KCl) ou par une paroi poreuse.

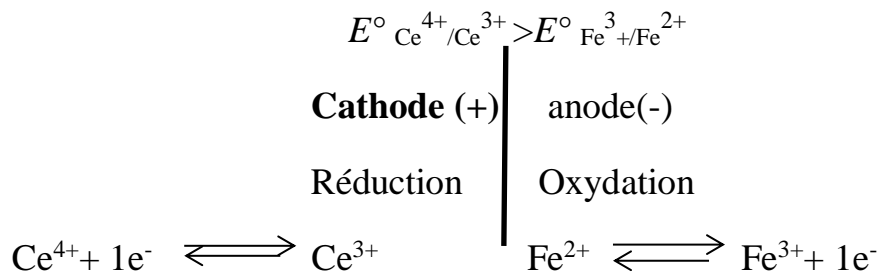
2- Soit en se basant sur le potentiel standard, tel que :



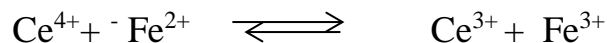
Exemple:

Soient les deux couples redox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)

$E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ volt}$ et $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ volt}$



La réaction globale :



II.6.4. La force électromotrice d'une pile électrochimique (F.E.M) :

La force électromotrice d'une pile électrochimique est la différence entre le potentiel de la cathode et celui de l'anode.

$$\text{F.E.M} = E_{\text{Cathde}} - E_{\text{Anode}}$$

II.6.5. La constante d'équilibre :

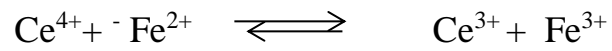
Lorsque la pile ne débite plus on a l'équilibre \rightleftharpoons F.E.M=0

La constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K = \frac{a_{\text{Produits}}}{a_{\text{Réactifs}}}$$

Exemple :

Soit la réaction :



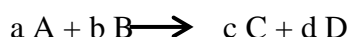
$$K = \frac{[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}$$

III.1.Introduction :

On appelle cinétique chimique l'étude de l'évolution dans le temps des systèmes chimiques. Car, lors d'une réaction chimique, le passage d'un état initial à un état final ne se fait pas instantanément. Il demande un temps plus ou moins long. Et les lois de la cinétique chimique permettent de déterminer la vitesse propre à une réaction chimique.

III.2. Vitesse de réaction :

Etant donnée la réaction générale totale :



On exprime généralement sa vitesse par rapport à un réactif ou un produit.

- La vitesse d'une réaction est toujours une grandeur positive :

Si l'on mesure la vitesse de disparition d'un réactif, la vitesse est affectée du signe (-), alors que si l'on mesure la vitesse de formation d'un produit la vitesse est précédée du signe (+).

La vitesse instantanée de disparition du réactif A, B (ou de formation du produit C, D) est le nombre de moles du réactif A, B ou du produit C, D transformés par unité de temps et de volume :

$$V_A = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{Vdt}, \quad V_B = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{Vdt}, \quad V_C = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{Vdt} \quad \text{et} \quad V_D = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{Vdt}$$

V_A, V_B : vitesse instantanée de disparition du réactif A, B

V_C, V_D : vitesse instantanée de formation du produit C, D

n_A, n_B : nombre de moles de réactif A, B qui disparaissent pendant dt

n_C, n_D : nombre de moles du produit C, D qui apparaissent pendant dt

V est le volume occupé à l'instant t.

-Si le milieu est homogène (soit gazeux, soit formé d'une seule phase liquide) et le volume est constant ; la vitesse de réaction est alors définie comme une vitesse de variation de concentration par rapport au temps :

$$V_A = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad V_B = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad V_C = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad V_D = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

-Il est évident que ces vitesses sont différentes (quand a moles de A disparaissent, il disparaît b moles de B). Les expressions possibles et équivalentes de la vitesse de réaction sont :

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

III.3. Mesure de la vitesse d'une réaction chimique :

La mesure de la vitesse d'une réaction repose sur la détermination expérimentale de la composition chimique du mélange réactionnel, à divers instants au cours de la réaction.

On peut, par exemple, doser l'un des produits ou l'un des réactifs à des intervalles de temps donnés. Le choix n'a aucune importance théorique et, en pratique, on choisit le constituant le plus facile à doser. Il existe plusieurs méthodes qui permettent la détermination de la concentration.

Par exemples :

Chimiques : acidimétrie, alcalimétrie, oxydoréduction, complexométrie,

Physiques : densité, indice de réfraction, conductimétrie, spectrophotométrie,

III.4. Ordre de la réaction :

L'expérience montre, dans de nombreux cas, que la vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs élevée à une puissance convenable.

Ainsi la vitesse de la réaction : $a A + b B \longrightarrow$ produits

peut fréquemment se mettre sous la forme : $V = K [A]^\alpha X [B]^\beta$

[A], [B] : concentrations molaires des réactifs à l'instant où la vitesse est mesurée.

K: constante de vitesse elle dépend de la réaction considérée et de la température.

α : ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A

β : ordre partiel de la réaction par rapport au réactif B

$(\alpha + \beta)$ ordre global de la réaction.

Les ordres partiels α , β , ... peuvent être entiers ou fractionnaires. Ils peuvent aussi être nuls ce qui signifie que la concentration du réactif correspondant n'intervient pas dans la vitesse de réaction. Ils ne sont pas prévisibles et leur valeur ne peut être déterminée que par l'expérience.

L'ordre d'une réaction est une notion purement expérimentale. Il se détermine expérimentalement, soit par la représentation graphique, soit par le calcul de K .

III.4.1. Réactions d'ordre simple :

Soit la réaction de type : $A \longrightarrow$ produits

En rapprochant la relation de définition de la vitesse de réaction à l'expression expérimentale observée on peut écrire :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^\alpha$$

III.4.1.1. Temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) : c'est le temps nécessaire à la transformation de la moitié du réactif (c'est à dire $[A] = [A]_0/2$)

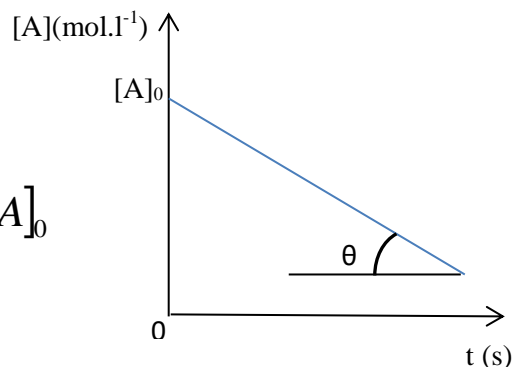
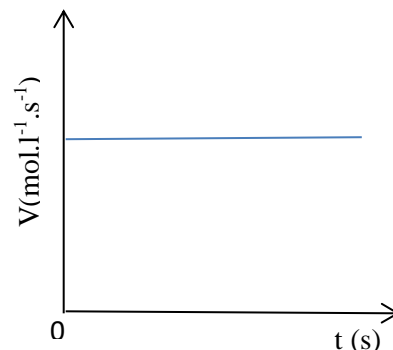
III.4.1.2. Réaction d'ordre zéro ($\alpha=0$) :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^0 \implies V = -\frac{d[A]}{dt} = K$$

$$-d[A] = Kdt$$

Par intégration :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] = \int_0^t Kdt \implies [A] = -Kt + [A]_0$$



-Pour une réaction d'ordre zéro le tracé de $[A]$ en fonction du temps est une droite de pente négative de la forme $Y = a.X + b$, avec $K = -a$ et $[A]_0 = b$

-La constante de vitesse est donnée par la relation suivante :

$$K = -tg\theta = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$$

-L'unité de K est mol.l⁻¹s⁻¹

-Le temps de demi réaction t_{1/2} d'une réaction d'ordre zéro est proportionnel à la concentration initiale [A]₀. Il est exprimé par l'équation suivante :

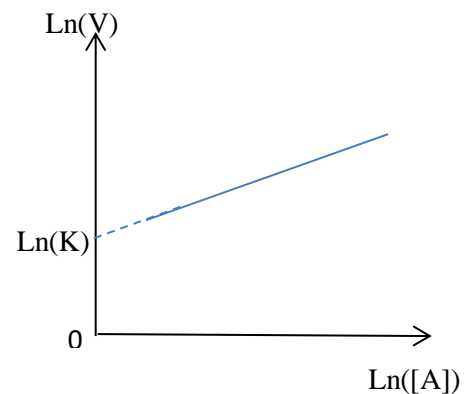
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2K}$$

III.4.1.2. Réaction d'ordre 1 (α=1) :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^1 \quad \Longrightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]} = Kdt$$

Par intégration :

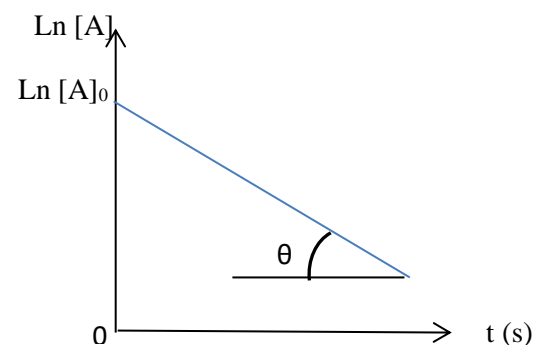
$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t Kdt \quad \Longrightarrow \quad \ln[A] = -Kt + \ln[A]_0$$



-Pour une réaction d'ordre un le tracé de ln([A]) en fonction du temps est une droite de pente négative de la forme Y = a.X + b, avec K = -a et [A]₀ = exp(b)

-La constante de vitesse est donnée par la relation suivante :

$$K = -tg\theta = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{t}$$



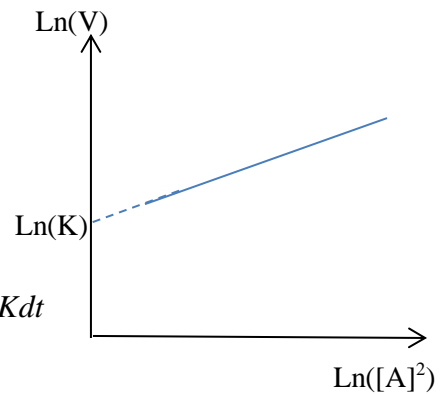
-L'unité de K est s^{-1}

-Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre un est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

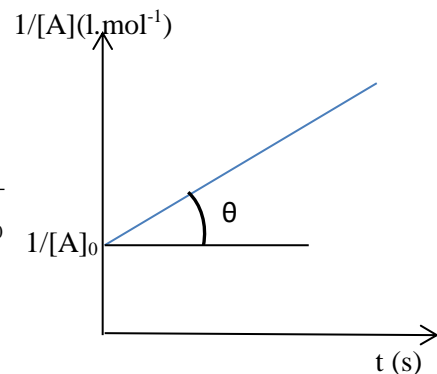
III.4.1.2. Réaction d'ordre 2 ($\alpha=2$) :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^2 \quad \Longrightarrow \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = Kdt$$



Par intégration :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t Kdt \quad \Longrightarrow \quad \frac{1}{[A]} = Kt + \frac{1}{[A]_0}$$



-Pour une réaction d'ordre un le tracé de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente positive de la forme $Y = a.X + b$, avec $K = a$ et $[A]_0 = 1/b$

-La constante de vitesse est donnée par la relation suivante :

$$K = \operatorname{tg} \theta = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{t}$$

-L'unité de K est $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

-Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ d'une réaction d'ordre un est inversement de la concentration initiale $[A]_0$. Il est exprimé par l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0}$$

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques des réactions d'ordre zéro, un et deux

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	K	Unité de K	$t_{1/2}$
0	$V = K$	$[A] = -Kt + [A]_0$	$[A] = f(t)$	K=-pente	$\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2K}$
1	$V = K[A]$	$\ln[A] = -Kt + \ln[A]_0$	$\ln([A]) = f(t)$	K=-pente	s^{-1}	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$
2	$V = K[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = Kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/[A] = f(t)$	K=pente	$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0}$

III.5. Energie d'activation - Equation d'Arrhénius.

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température. Dans l'expression de la vitesse, c'est la constante de vitesse k qui est fonction de la température suivant la relation d'Arrhénius :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

T : température absolue en K

K_0 : constante «facteur préexponentiel»

E_a : énergie d'activation en J. mole⁻¹

R : constante des gaz parfaits

E_a et K_0 sont caractéristiques de la réaction considérée.

III.6. Détermination de l'énergie d'activation :

La relation précédente montre que pour déterminer E_a il est nécessaire de connaître K au moins à deux températures différentes et inversement.

- **Méthode graphique** : le tracé $\ln K$ en fonction ($1/T$) est une droite, dont la pente est $-E_a/R$

-Méthode analytique :

A température T_1 :

$$\ln(K_1) = \ln(K_0) - \frac{E_a}{R T_1}$$

A température T_2 :

$$\ln(K_2) = \ln(K_0) - \frac{E_a}{R T_2}$$

$$\ln(K_1) = \ln(K_0) - \frac{E_a}{R T_1}$$

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Donc

$$E_a = \frac{R \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

IV.1.Introduction

La thermochimie est l'étude des manifestations énergétiques qui accompagnent la réaction chimique, et particulièrement les phénomènes thermiques.

La thermochimie = La thermodynamique Chimique

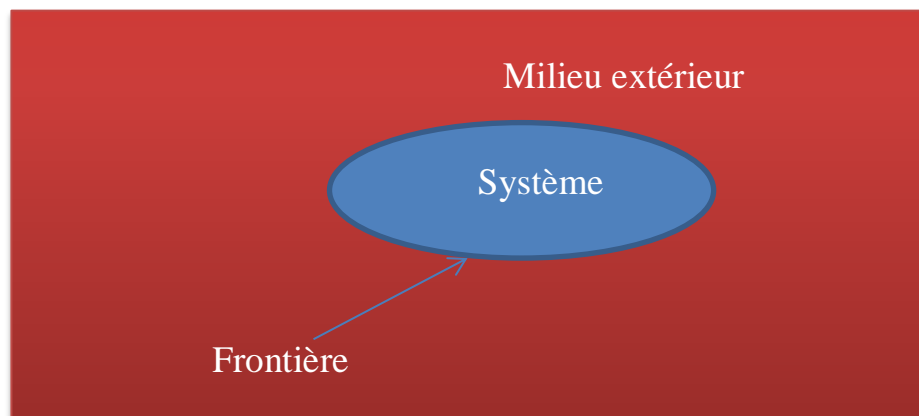
IV.2. Le système et le milieu extérieur

On divise l'univers en deux parties ; **le système** est la partie qui est soumise à nos investigations, c'est-à-dire à nos études théoriques et pratiques.

L'autre partie de l'univers est **le milieu extérieur**.

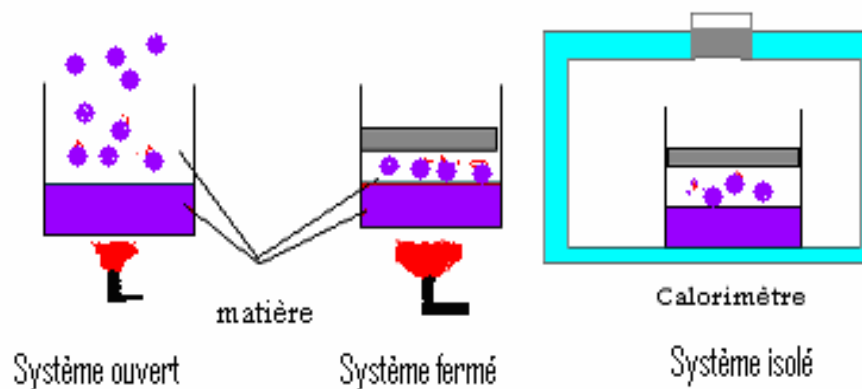
IV.2.1.La Frontière

La frontière c'est la limite du système. Elle peut être réelle ou fictive.



IV.2.2. Système ouvert, Système fermé et Système isolé :

Un système est ouvert lorsqu'il échange, à travers la frontière, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière. Il est fermé s'il n'échange que de l'énergie, et il est isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur. Exemple.

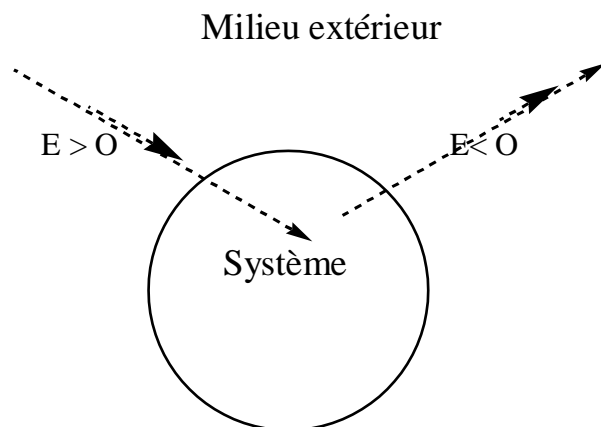


Le système peut échanger avec le milieu extérieur différentes formes d'énergie ; mécanique, électrique, calorifique, de rayonnement... Dans le cadre de ce cours nous considérons uniquement l'énergie calorifique notée **Q** et l'énergie mécanique notée **W**. Cette dernière sera due uniquement aux forces de pression extérieures. L'unité de l'énergie sera donnée en calories ou en joules. Dans le système MKSA **1 calorie = 4,18 joules**

La calorie est par définition la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de 14,5 °C à 15,5 °C.

IV.3.1. Le signe de l'énergie

Par convention si le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur, celle-ci est positive. Dans le cas contraire elle est négative.



IV.4. Les variables d'état d'un système

Ce sont les grandeurs qui définissent l'état d'un système, comme la pression, la température, le volume, la masse, l'indice de réfraction, la concentration. On distingue les variables intensives et les variables extensives.

Les variables intensives sont indépendantes de la quantité de matière. Exemple P, T et C.

Les variables extensives sont dépendantes de la quantité de matière. Exemple V et m.

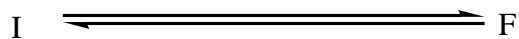
IV.4.1 Etat d'équilibre thermodynamique d'un système

Un système est dans un état d'équilibre thermodynamique, lorsque les variables qui le définissent sont les mêmes en tout point de celui-ci et restent fixes au cours du temps. L'équilibre thermodynamique est donc à la fois un équilibre mécanique puisque la pression est constante, thermique puisque la température est constante et chimique puisque les concentrations des différents constituants sont constantes.

IV.4.2. Transformation réversible et transformation irréversible

Lorsqu'un système est dans un état d'équilibre, il y reste indéfiniment, à condition qu'il ne subisse aucune contrainte extérieure. Si on modifie l'une de ses variables d'état, il évolue vers un nouvel état d'équilibre.

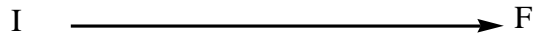
Supposons que l'on modifie, de manière infinitésimale, l'une de ses variables d'état, celui-ci évolue vers un état d'équilibre voisin. Si on continue de la même manière à modifier cette variable, de l'état initial **I** à l'état final **F**, le système passe par une succession d'états d'équilibre. Si le système peut revenir de l'état final **F** à l'état initial **I** en suivant le même processus c'est-à-dire en passant par une succession d'états d'équilibre voisins, alors la **transformation est dite réversible**. Elle est schématisée par une double flèche.



Ce genre de transformations est pratiquement irréalisable, car il demande une durée infiniment longue.

Dans la pratique on passe de l'état initial à l'état final rapidement, de plus, la plupart des transformations se font dans un sens unique, c'est pourquoi dans ces conditions on parle de **transformations irréversibles (spontanée)**.

La transformation irréversible est matérialisée par une flèche à sens unique :



- **Transformation isobare, transformation isochore, transformation isotherme.**

Transformation isobare = Transformation à pression constante.

Transformation isochore = Transformation à volume constant.

Transformation isotherme = Transformation à température constante.

VI.4.3 Fractions molaires et fractions massiques

Lorsqu'un système est constitué par n composants : A_1, A_2, \dots, A_n de nombre moles n_1, n_2, \dots, n_n et de masses m_1, m_2, \dots, m_n respectivement ; les fractions molaires et les fractions massiques sont définies comme suit :

La Fraction molaire relative au constituant A_i

$$\bullet \quad X_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{n_{\text{total}}}$$

La Fraction massique relative au constituant A_i

$$X'_{A_i} = \frac{m_{A_i}}{m}$$

IV.4.3. Equation d'état d'un système

L'équation d'état d'un système est une relation entre ses variables intensives au sein d'une même phase. L'équation d'état la plus simple est celle des gaz parfaits :

$$PV = nRt$$

P = La pression régnante au sein de la phase

V = Le volume de la phase

n = Le nombre de moles à l'état gazeux

R = La constante des gaz parfait

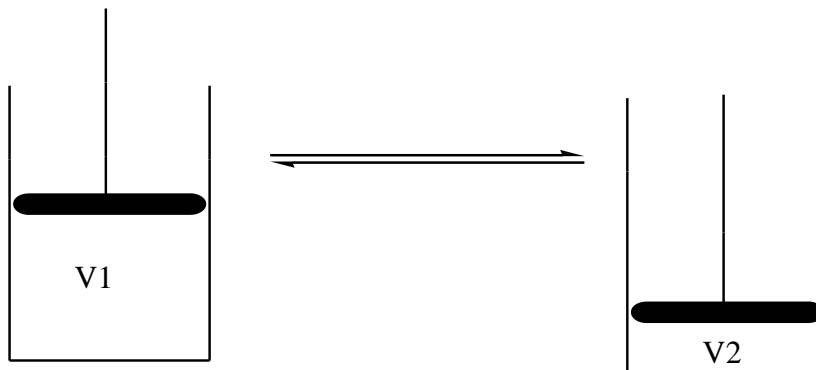
T = La température absolue en degré Kelvin.

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^{\circ}\text{C)} + 273,3$$

VI.5.1. Expression du travail mécanique

Comme nous l'avons annoncé ci-dessus, le travail mécanique sera dû aux forces de pression extérieures. Généralement, le système gazeux peut effectuer soit une compression soit une détente.

a) Cas d'une compression.



La pression étant constante

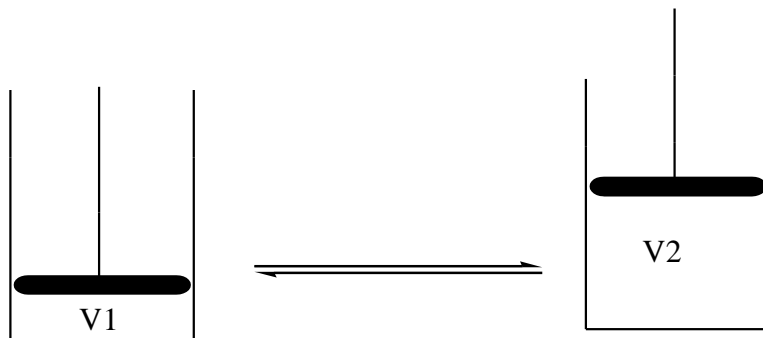
Le travail effectué par la pression extérieure P, pour une transformation infinitésimale est :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P (V_2 - V_1)$$

Ce travail effectué par le milieu extérieur est reçu par le système et puisqu'il est reçu par le système, il doit être selon la convention, positif.

D'où le travail effectué par le système : $W(\text{système}) = W_s = - P (V_2 - V_1)$. Car $V_2 - V_1 < 0$.

b) Cas d'une détente



La pression étant constante

Cette fois $V_2 > V_1$ et $V_2 - V_1 > 0$

$$\delta W = P dV$$

Pour une transformation macroscopique W s'écrit :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P (V_2 - V_1)$$

$$W > 0$$

Seulement, pour le système ce travail est cédé au milieu extérieur, il doit être négatif.

$$W_s = - W = - P (V_2 - V_1).$$

Nous constatons que dans les deux cas, l'expression du travail du système est:

$$W_s = - P (V_2 - V_1).$$

On peut aussi écrire pour une transformation infinitésimale du système

$$\delta W_s = - P dV$$

Dans la suite nous écrirons W au lieu de W_s pour le travail mécanique du système.

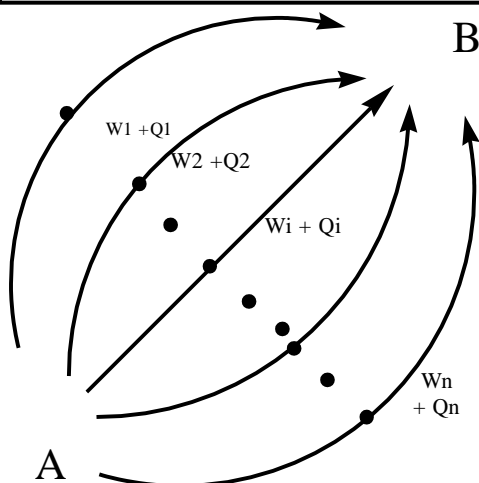
IV.4.5. Capacité calorifique molaire d'un corps pur

On appelle capacité calorifique molaire d'un corps pur à volume constant C_V ou C_p à pression constante), l'énergie calorifique nécessaire pour élever la température d'une mole de ce corps de un degré kelvin. C_p et C_v peuvent dépendre de la température.

V.1. Le premier principe de la thermodynamique

V.1.1. Enoncé

Si l'on considère un système qui peut passer d'un état A à un état B en empruntant différents chemins, le bilan thermodynamique : $W+Q$ échangé entre le système et le milieu extérieur est le même pour tous les chemins suivis.



$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots = W_i + Q_i = \dots = W_n + Q_n = W + Q = \text{Constante}$
 Par définition la somme $W+Q$ est égale à la variation de l'énergie interne ΔU du système. Elle ne dépend que de l'état initial A et de l'état final B. On peut donc écrire :

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q = \text{Constante.}$$

Si la transformation est infinitésimale, l'expression du premier principe s'écrit :

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

Remarque :

Cas d'un système à l'état gazeux - Loi de Joule :

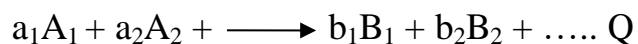
La variation de l'énergie interne d'un système gazeux ne dépend que de sa température.

Donc si $T_B = T_A$ et si le système est gazeux $\Delta U = 0$

V.2. APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE

V.2.1. Chaleur de réaction à volume constant Q_V et chaleur de réaction à pression constante Q_P . Lois de HESS

Soit la réaction :



La chaleur de la réaction Q échangée avec le milieu extérieur dépend des conditions où la réaction s'effectue. Deux cas sont envisageables :

1) Réaction à volume et à température constants

$$dU = \delta Q - PdV \quad V \text{ est constant} \quad d'où \quad PdV = 0$$

La variation de l'énergie interne de l'état initial A à l'état final B s'écrit :

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \Delta U = \int_A^B Q - PdV \quad \text{or } dV = 0$$

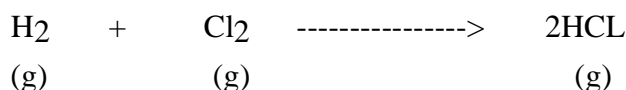
$$\Rightarrow \Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A = \int_A^B Q = Q_V$$

LOI DE HESS

La chaleur de réaction à volume constant et à température constante est égale à la variation de l'énergie interne du système, elle ne dépend que de l'état initial A (Réactifs) et de l'état final B (produits) et non des chemins suivis.

Exemples :

a) Réactions se faisant sans variation du nombre de moles.



b) Réactions se faisant dans des tubes scellés.

c) Réactions entre systèmes condensés.

2) Réactions à pression et à température constantes

De nombreuses réactions se font à pression et à température constantes dans ces cas le travail mécanique est celui dû aux forces de pression extérieur :

On sait que :

$$dU = \delta Q - PdV$$

Pour une transformation macroscopique, on obtient :

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \int_A^B Q - PdV = Q_p - P(V_B - V_A)$$

D'où la chaleur $Q_p = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A)$.

On définit une nouvelle fonction thermodynamique **H** par :

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + \mathbf{PV}$$

H est appelée l'enthalpie, c'est une fonction d'état. Si la transformation est infinitésimale :

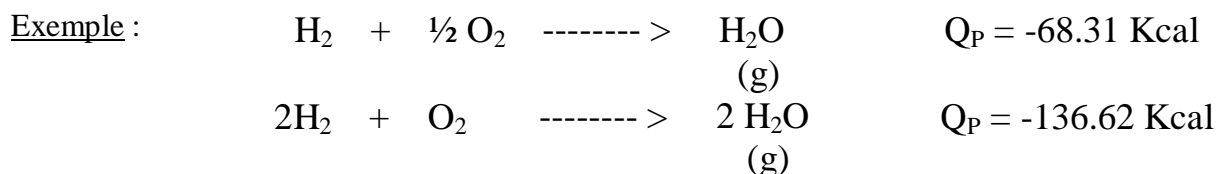
$$d\mathbf{H} = d\mathbf{U} + \mathbf{P}d\mathbf{V} \quad \text{à pression constante}$$

$$Q_p = H_B - H_A = \Delta H.$$

LOI DE HESS

La chaleur de réaction à pression et à température constantes Q_p est égale à la variation de l'enthalpie du système, elle ne dépend que de l'état initial A (réactifs) et de l'état final B (produits) et non des chemins suivis.

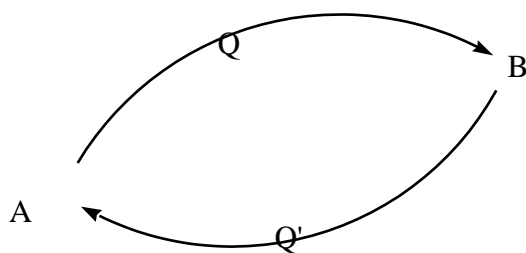
Remarque : Q_V et Q_P sont rapportées aux masses représentées par l'équation stœchiométrique de la réaction, celle-ci supposée complète.



V.2.2. Conséquences

Pour établir ce qui suit il suffit de considérer des réactions cycliques.

- 1) Si la chaleur de réaction est Q quand le système passe de l'état A à l'état B, alors la chaleur de la réaction inverse est égale à $-Q$.



On montre facilement que $Q' = -Q$, en appliquant le premier principe :

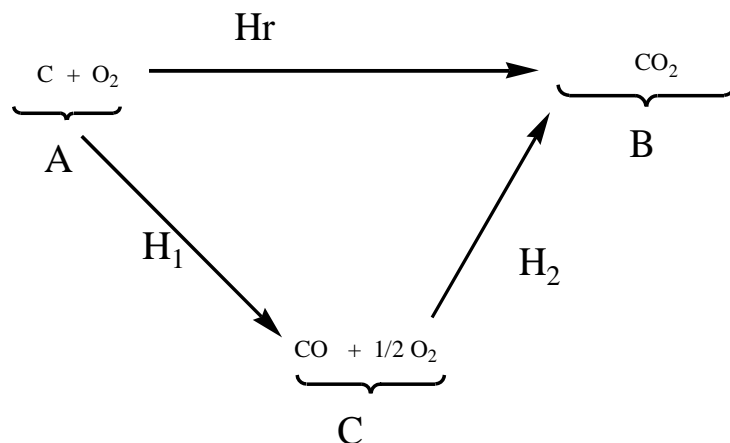
$$U_A^A = (U_B - U_A) + (U_A - U_B) = Q + Q' = 0$$

$$\Rightarrow Q' = -Q.$$

- 2) Si l'équation stœchiométrique d'une réaction R peut être considérée comme la somme de deux équations $R_1 + R_2$ de chaleurs de réactions respectives Q_1 et Q_2 , alors la chaleur de la réaction R, est :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2$$

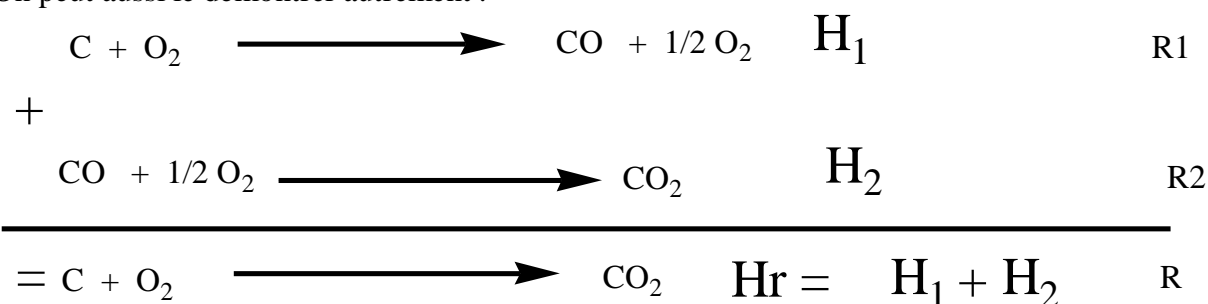
Considérons à (P, T) constantes, le cycle suivant :



On peut passer de l'état A à l'état B en empruntant deux chemins différents : AB ou ACB, d'après le premier principe le bilan thermodynamique est le même pour les deux chemins suivis. On peut donc écrire :

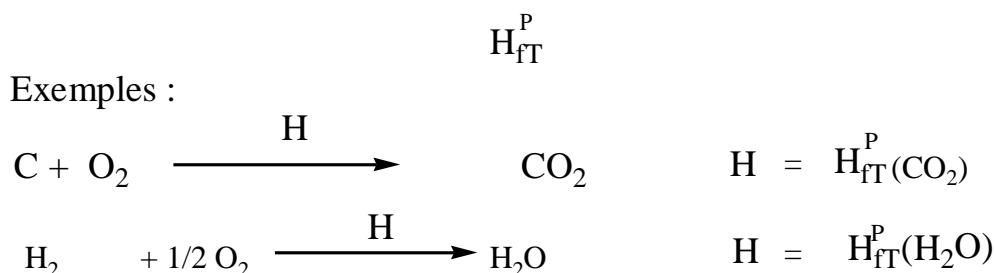
$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

On peut aussi le démontrer autrement :



V.2.3. Calcul de la chaleur d'une réaction à partir des chaleurs de formation (enthalpies de formation) des produits et des réactifs

- a) **Définition** : On appelle chaleur de formation (enthalpies de formation) d'un composé, la variation de l'enthalpie de la réaction chimique qui met en jeu la formation de ce composé, à la température T et sous la pression P, à partir des corps simples qui le constitue. Elle est notée :



Si $P = 1\text{atm}$ et si le composé est stable à la température T la chaleur de formation est alors appelée : chaleur standard de formation ou enthalpie standard de formation. Généralement $T = 298\text{ K}$. Elle est notée :

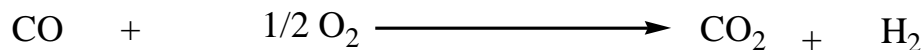
$$H_{\text{F} 298\text{K}}^{\circ}$$

b) Par convention tous les corps simples ont une chaleur de formation standard nulle à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous la pression $P = 1 \text{ atm}$

$$H_{F, 298K}^{\circ} \text{ (Tous les corps simples) } = 0$$

Revenons à la chaleur d'une réaction chimique R.

Considérons la réaction suivante :



Nous avons vu au paragraphe 2 que:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_r - \Delta H_1$$

ΔH_r représente la chaleur de formation de CO_2

ΔH_1 représente la chaleur de formation de CO

Il ressort que la chaleur ΔH_2 de la réaction R2, est égale à la chaleur de formation du produit moins la chaleur de formation du réactif.

D'une manière générale, pour toute réaction chimique s'effectuant à pression et température constantes de la forme:



$$\Delta H_R = \sum_{b_i} b_i \cdot \Delta H_{bi} - \sum_{a_i} a_i \cdot \Delta H_{ai}$$

-

V.2.4. Relation entre la chaleur de réaction à (P,T) constantes : $Q_P(\Delta H)$ et la chaleur de réaction à (V,T) constants : $Q_V(\Delta U)$

Nous savons que pour une transformation infinitésimale dH s'écrit:

$$dH = dU + PdV \text{ à (P,T) constantes.}$$

D'où pour une transformation macroscopique à (P,T) constantes on peut écrire :

$$\Delta H = \Delta U + P \int dV \quad (1)$$

Cette relation peut être modifiée selon les cas étudiés:

a) Cas des systèmes condensés liquides ou solides

Dans le cas des systèmes condensés solides ou liquides, la variation du volume est négligeable, le terme PdV se réduit à zéro. La relation devient :

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

b) Cas des systèmes à l'état gazeux

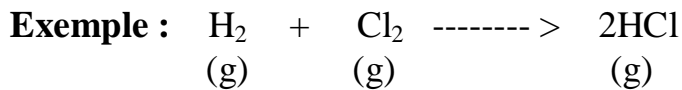
Dans ce cas le terme $PdV = P(V_B - V_A)$

V_B et V_A étant respectivement les volumes de l'état final et de l'état initial

En assimilant les gaz, à des gaz parfaits, on peut remplacer PV_B par $n_B RT$ et PV_A par $n_A RT$. La relation (1) devient :

$$\Delta H = \Delta U + P(V_B - V_A) = \Delta U + (n_B - n_A)RT$$

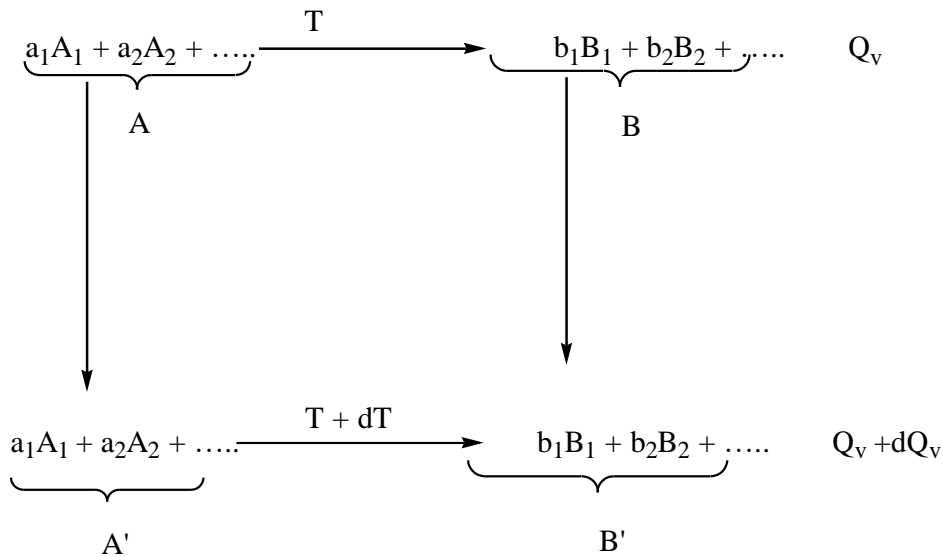
On remarque que si $n_B = n_A$ $\Delta H = \Delta U$. C'est le cas des réactions dont la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs gazeux est égale à la somme des coefficients stœchiométriques des produits gazeux



V.2.5. Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température

Relations de KIRCHOFF

Soit la réaction à volume constant suivante :



et soient C_f et C_i les sommes des capacités calorifiques molaires respectivement des produits et des réactifs. On peut passer de l'état A à l'état B' par deux chemins possibles : A B B' ou A A' B'.

A B B' : correspond à la réaction chimique à la température T suivie du chauffage des produits de la température T à la température T + dT le bilan thermodynamique : $Q_{A B B'} = Q_V + C_f dT$

A A' B' : correspond au chauffage des réactifs de la température T à la température T + dT, suivi de la réaction chimique à T + dT. Le bilan thermodynamique : $Q_{A A' B'} = C_i dT + Q_V + dQ_V$. D'après le premier principe le bilan thermodynamique est le même pour les deux chemins. On peut donc écrire :

$$Q_{A A' B'} = Q_{A B B'}$$

$$Q_V + C_f dT = C_i dT + Q_V + dQ_V$$

$$\Rightarrow C_f dT = C_i dT + dQ_V$$

$$dQ_V = (C_f - C_i) dT$$

Comme $Q_V = \Delta U$ la relation s'écrit :

$$d(\Delta U) = (C_f - C_i) dT \quad (1)$$

Si la réaction s'effectue à pression constante on démontre de la même manière que la variation de la chaleur de réaction ΔH est :

$$d(\Delta H) = (C_f - C_i) dT \quad (2)$$

Pour une variation macroscopique de la température T₁ à la température T₂ les relations (1) et (2) s'écrivent :

$$\int_{T_1}^{T_2} d \quad = \quad H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

$$\Rightarrow H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dU = U_{T_2} - U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

$$\Rightarrow U_{T_2} = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

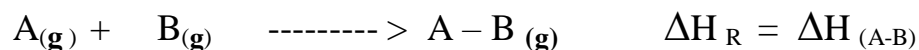
Les relations (1) et (2) sont les relations de KIRCHOFF.

Remarque : Si lors de la variation de la température, l'un des réactifs ou l'un des produits change d'état, l'intervalle de température [T₁, T₂], doit être subdivisé en sous intervalles, afin de tenir compte de la nouvelle valeur de la capacité calorifique du corps qui a changé d'état et de sa chaleur latente de changement d'état.

V.3. Enthalpie de formation de liaison

V.3.1. Définition

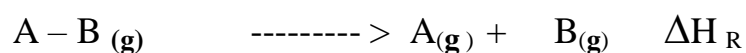
C'est l'énergie libérée au cours de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes A et B à l'état gazeux, pour obtenir aussi, le produit AB à l'état gazeux:



$\Delta H_{(A-B)}$ est la chaleur de formation de la liaison A-B. Puisque c'est une chaleur libérée elle est toujours négative.

V.3.2. Enthalpie de dissociation ou Energie de liaison

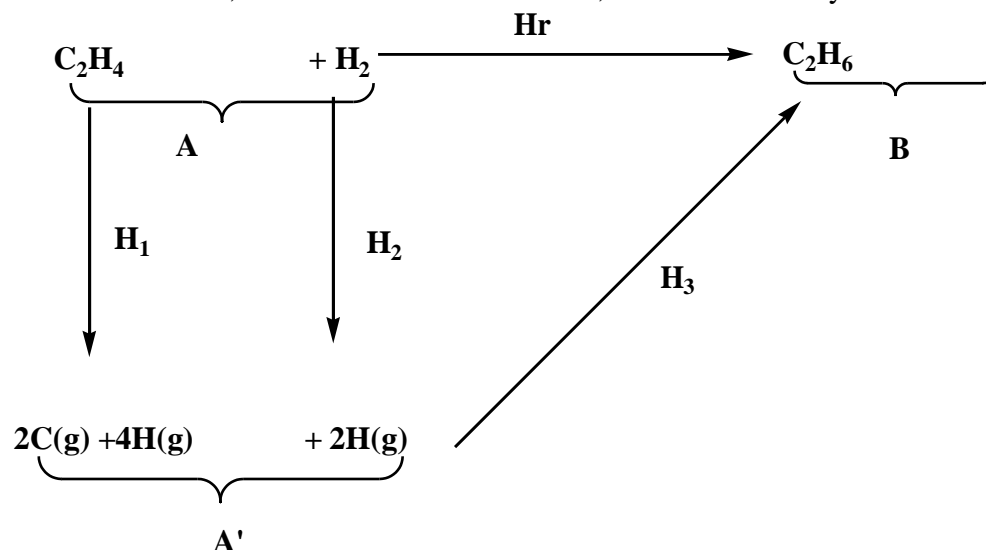
C'est la variation de l'enthalpie de la réaction qui met en jeu la dissociation d'une liaison covalente.



$$\Delta H_R = E_{(A-B)} = -\Delta H_{(A-B)}$$

V.3.3. Chaleur d'une réaction à partir des chaleurs de liaisons des produits et des réactifs

Si les réactifs ne sont pas atomiques et gazeux, il faut envisager des réactions de dissociation et de sublimation, avant de former les liaisons, comme dans le cycle suivant :



Avec

$$\Delta H_1 = -\Delta H_{(C=C)} - 4\Delta H_{(C-H)}; \quad \Delta H_2 = -\Delta H_{(H-H)}; \quad \Delta H_3 = \Delta H_{(C-C)} + 6\Delta H_{(C-H)}$$

D'après le premier principe on peut écrire:

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

$$\Delta H_r = (\Delta H_{(C-C)} + 6\Delta H_{(C-H)}) - (\Delta H_{(C=C)} + 4\Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(H-H)})$$

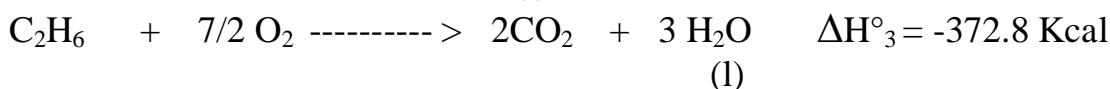
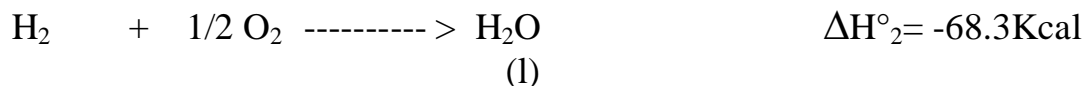
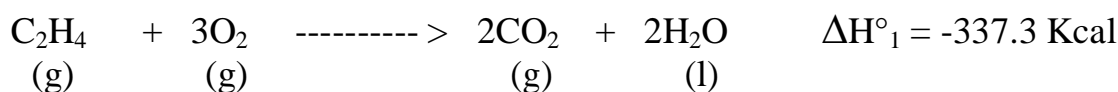
On constate que ΔH_r est égale la somme des chaleurs de formation des liaisons des produits moins la somme des chaleurs de formation des réactifs. D'une manière générale, si on connaît les chaleurs de liaisons des produits et des réactifs d'une réaction R, la chaleur de celle-ci est donnée par la formule :

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{\text{(liaisons des produits)}} - \sum \Delta H_{\text{(liaisons des réactifs)}}$$

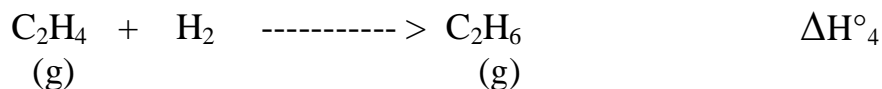
Les produits et les réactifs étant tous à l'état gazeux.

Exercices d'application

I) On donne, dans les conditions standard, les réactions suivantes :

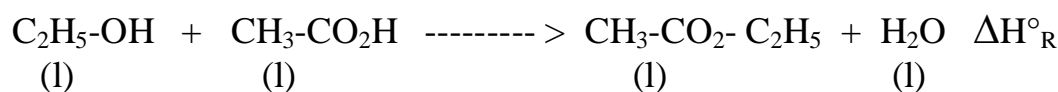


1) Calculer la chaleur standard ΔH°_4 de la réaction suivante :



2) La chaleur de formation de C_2H_4 étant $\Delta H^\circ_5 = 12.7 \text{ Kcal / mole}$, calculer la chaleur de formation de C_2H_6 .

II) Calculer la chaleur de la réaction suivante :

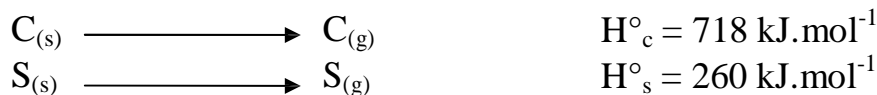


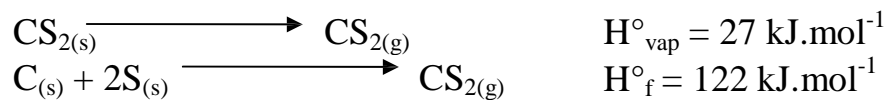
$$\Delta H^\circ_{f298K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}) = -326.66 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H^\circ_{f298K}(\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}) = -208 \text{ Kcal/mole}$$

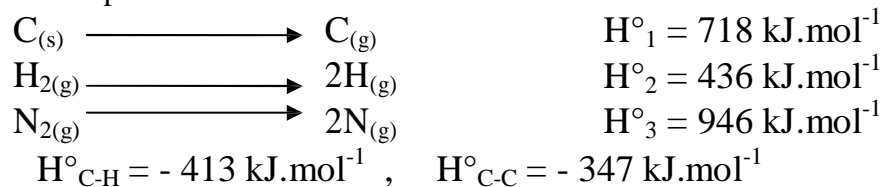
$$\Delta H^\circ_{f298K}(\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5) = -538.50 \text{ Kcal/mole}$$

I - Calculer l'enthalpies de formation de la liaison $\text{C}=\text{S}$ dans $\text{CS}_{2(\text{g})}$ en utilisant les données suivantes :



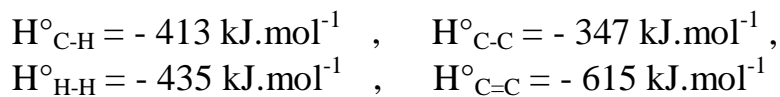


II – On donne $H^\circ_{\text{f}}(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}) = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Calculer l'enthalpie de formation de la triple liaison C \equiv N à partir des données suivantes :

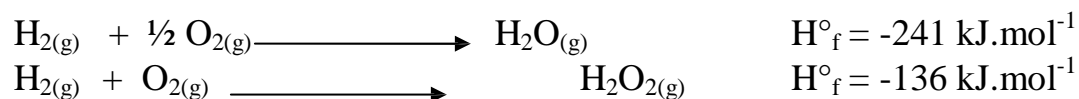


III – Calculer H°_{f} de la réaction d'hydrogénation du benzène gazeux en cyclohexane gazeux.

On donne :



IV - Soient les réactions suivantes :



Calculer les enthalpies de formation des liaisons $H^\circ_{\text{O-H}}$ et $H^\circ_{\text{O-O}}$ dans les molécules $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{2(g)}$.

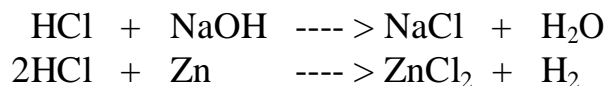
On donne : $H^\circ_{\text{H-H}} = -435 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $H^\circ_{\text{O=O}} = -496 \text{ kJ.mol}^{-1}$

V.4. Second principe de la thermodynamique

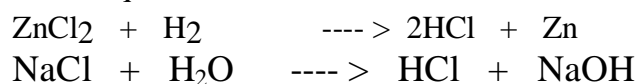
Lorsque nous avons étudié le premier principe, nous nous sommes intéressés uniquement aux échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur, sans nous poser la question ; si la réaction chimique considérée aura réellement lieu ou non, et dans quelles conditions, par exemple, d'après le premier principe :

Si $A \longrightarrow B + Q$
 Alors $B \longrightarrow A - Q$

Or dans la nature la plupart des réactions chimiques se font dans un sens bien déterminé. C'est ainsi par exemple que :



Mais on a jamais remarqué les réactions inverses se réaliser. C'est-à-dire que :



Le premier principe est incapable de prévoir si une réaction chimique peut s'effectuer ou non, et lorsqu'elle aura lieu dans quelles conditions thermodynamiques. C'est pourquoi, et afin de répondre à ces questions nous introduisons une nouvelle fonction thermodynamique appelée **L'ENTROPIE** notée **S**.

Enoncé :

Considérons un système fermé qui évolue de l'état A à l'état B ; supposons que sa température est uniforme en tout point de celui-ci, mais éventuellement variable au cours du temps. Si le système échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur Q que l'on peut décomposer en éléments δQ , échangés pendant le temps dt durant lequel la température est T, alors L'ENTROPIE S est définie par :

$$A \longrightarrow B$$

$$S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Si la transformation est **réversible** σ est nulle $\sigma = 0$; mais si la transformation est **irréversible** σ est positive $\sigma > 0$.

$$S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{Si la transformation est réversible}$$

$$S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \quad \text{Si la transformation est irréversible}$$

Pour une transformation infinitésimale dS s'écrit:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Remarque :

Si un système peut passer d'un état A à un état B selon deux chemins ; l'un par une transformation réversible et l'autre par une transformation irréversible. La variation de l'entropie est la même pour les deux chemins, **car S est une fonction d'état.**

$$.1 \quad \Delta S_{\text{rév}} = \Delta S_{\text{irrév}} .$$

V.5. Application du second principe

a- Si la transformation est isotherme, les relations s'écrivent :

Si la transformation est réversible

$$S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

Si la transformation est irréversible

$$S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{Q_{\text{irrev}}}{T}$$

$$S = S_B - S_A > \frac{Q_{\text{irrév}}}{T}$$

b- Cas du système isolé :

Dans le cas des systèmes isolés la chaleur échangée avec le milieu extérieur est nulle :

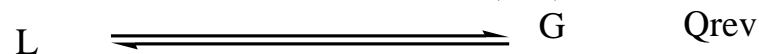
Dans ce cas : $\Delta S = 0$ pour les transformations réversibles

$\Delta S > 0$ pour les transformations irréversibles

Donc pour un système isolé les transformations interdites sont celles pour lesquelles $\Delta S < 0$

c- Variation de l'entropie lors d'un changement d'état d'une mole d'un corps pur

Considérons une mole d'un corps pur qui passe de l'état liquide à l'état gazeux selon une transformation réversible à (T, P) constantes :



La variation d'entropie s'écrit :

$$S = S_G - S_L = \int_L^G \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

NB : Les réactions de changement d'état sont des réactions isothermes à pression constante. $Q_{\text{rév}}$ est appelée la chaleur latente de changement d'état, elle est notée L ou ΔH_{Ψ} . D'une manière générale la variation d'entropie lors d'un changement d'état s'écrit:

$$S = \frac{H}{T}$$

T_{Ψ} étant la température de changement d'état

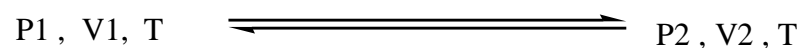
Application :

Quelle est la variation de l'entropie de changement d'état d'une mole d'eau sous $P = 1 \text{ atm}$
 $L = 9717 \text{ cal/mole}$ $T = 373 \text{ K}$

$$S = \frac{9717}{373} = 26,07 \quad \text{cal/K/mol}$$

d- Variation de l'entropie lors d'une détente isotherme d'une mole d'un gaz parfait.

Considérons une mole d'un gaz parfait qui passe d'un état (P_1, V_1, T) à un état (P_2, V_2, T) selon une transformation réversible.



D'après la loi de Joule :

$dU = \delta Q - PdV = 0$ car la température est constante $\Rightarrow dQ = PdV$ Le deuxième principe permet d'écrire :

$$dS = \frac{Q}{T} = \frac{PdV}{T}$$

$$S = S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V} = R \log V_2/V_1$$

et comme $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$S = S_2 - S_1 = R \log \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Si l'état 1 est l'état standard, $P_1 = 1 \text{ atm}$ et l'état 2 est à une pression P on obtient:

$$S^P_T = S^0_T - R \log P$$

e- Variation de l'entropie d'une mole d'un corps pur en fonction de la température à pression constante :

Considérons une mole d'un corps pur dont les capacités calorifiques molaires et les différentes chaleurs latentes sont connues. Si on fait varier sa température de T à $T+dT$, le système échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur δQ . La variation de l'entropie pour une transformation infinitésimale s'écrit :

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

Comme $\delta Q = C_p dT$

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

Si l'intervalle de température (T_1, T_2) est important c'est-à-dire, que la transformation est macroscopique.

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

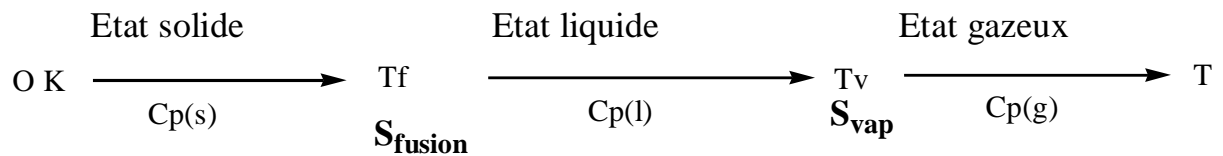
V.3 Troisième principe de la thermodynamique- principe zéro

Enoncé:

L'entropie des corps purs sous forme de cristaux parfaits est nulle à Zéro degré Kelvin.

Le troisième principe permet donc de déterminer l'entropie absolue des corps dont les différentes capacités calorifiques molaires et les différentes chaleurs latentes de changement d'état sont mesurables.

En effet considérons une mole d'un corps pur qui décrit la transformation suivante :



Avec $C_p(s)$, $C_p(l)$ et $C_p(g)$ les capacités calorifiques molaires respectives de l'état solide de l'état liquide et de l'état gazeux ; ΔS_{fusion} et ΔS_{vap} les variations de l'entropie de changement d'état, respectivement de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux.

Appliquons le deuxième principe à cette transformation supposée réversible dans l'intervalle de température (0, T), dans les cas suivants :

a- Le corps est solide à la température T. $T < T_f$

$$S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p(s)}{T} dT \implies S_T = \int_0^T \frac{C_p(s)}{T} dT$$

b- Le corps est liquide à la température $T = T_f$.

Lorsque le corps est à la température de fusion, on doit tenir compte de la variation de l'entropie de changement d'état : ΔS_{fusion} . La formule qui donne l'entropie absolue devient :

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + S_{\text{fusion}}$$

c- Le corps est liquide à la température T telle que $T_f < T < T_v$

A l'entropie précédente, on doit ajouter la variation de l'entropie dû au chauffage du corps liquide, de la température de fusion jusqu'à la température T. La formule devient :

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + S_{\text{fusion}} + \int_{T_f}^T \frac{C_p(l)}{T} dT$$

d- Le corps est gazeux à la température $T = T_v$

Dans ce cas on ajoute le terme correspondant à la variation de l'entropie de changement d'état ΔS_v à la formule précédente :

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + S_{\text{fusion}} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + S_{\text{vap}}$$

e- Le corps est gazeux à une température T supérieure à T_v

Il suffit d'ajouter le terme correspondant au chauffage du corps, en tenant compte de sa nouvelle capacité calorifique molaire $C_p(g)$.

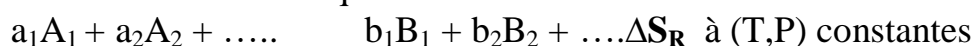
$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + S_{\text{fusion}} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + S_{\text{vap}} + \int_{T_v}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Remarque :

Nous constatons que S augmente si T augmente ; l'entropie de l'état solide d'un corps est inférieure à celle de l'état liquide qui elle aussi, est inférieure à celle de l'état gazeux, ce qui signifie que plus S augmente plus le désordre augmente et inversement.

V.5. Variation de l'entropie ΔS_R lors d'une réaction chimique

Soit la réaction chimique :



L'entropie est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'entropie de l'état initial (entropies des réactifs) et de l'entropie de l'état final (entropie des produits). Par conséquent on peut écrire :

$$S_R = \sum b_i S_T^P(B_i) - \sum a_i S_T^P(A_i)$$

Dans les conditions standard cette relation devient :

$$S_R^0 = \sum b_i S_T^0(B_i) - \sum a_i S_T^0(A_i)$$

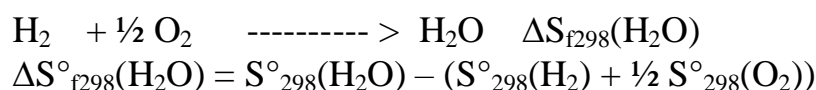
La température T généralement est égale à 298 K

Remarque:

Il ne faut pas confondre l'entropie absolue d'un corps et la variation de l'entropie de formation de ce corps.

Exemple:

$S_{298}^0(H_2O) = 16.71 \text{ cal/K/mole}$ alors que $\Delta S_{f298}^0(H_2O)$ est la variation de l'entropie de la réaction chimique qui met en jeu la formation de l'eau à partir des corps simples qui le constituent sous $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298 \text{ K}$



V.6. Enthalpie libre : G et énergie libre : F

V.6.1. Définition

Nous avons vu que si le système est isolé les critères thermodynamiques sont :

$\Delta S = 0$ pour les transformations réversibles

$\Delta S > 0$ pour les transformations irréversibles

Or en chimie les transformations (réactions chimiques) ont lieu dans des systèmes fermés (échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur), dans ces conditions, quelles sont les critères thermodynamiques pour prévoir si la

transformation est possible ou non ? Et si elle est possible, dans quel sens le sera-t-elle?

Les réactions chimiques se font généralement de deux manières ; à pression et à température constantes ou à volume et à température constants.

a) à pression et à température constantes

Le deuxième principe permet d'écrire :

$$S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Pour les transformations réversibles

$$S = \frac{H}{T} \implies H - TS = 0$$

$$S > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

$$S > \frac{H}{T} \implies H - TS < 0$$

Pour les transformations irréversibles

On rappelle que $Q_p = \Delta H$ loi de Hess.

On définit ainsi une nouvelle fonction dynamique G appelée enthalpie libre par :

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - T dS \quad \text{à } (T, P) \text{ constante}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

D'où $\Delta G = 0$ si la transformation est réversible

$\Delta G < 0$ si la transformation est irréversible

c) A volume et à température constants

D'après la loi de HESS $Q_v = \Delta U$; les relations précédentes deviennent :

$$\Delta U - T \Delta S = 0 \quad \text{si la transformation est réversible}$$

$$\Delta U - T \Delta S < 0 \quad \text{si la transformation est irréversible}$$

On définit également une autre fonction thermodynamique F appelée énergie libre par:

$$F = U - TS \quad \text{et} \quad dF = dU - T dS \quad \text{à } (V, T) \text{ constants}$$

Pour les transformations macroscopiques :

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

Si on envisage de faire la réaction à volume et à température constants, les critères thermodynamiques sont :

$\Delta F = 0$ si la transformation est réversible

$\Delta F < 0$ si la transformation est irréversible

En conclusion :

Pour prévoir le sens d'évolution d'un système (ou d'une réaction chimique), il suffit d'examiner son ΔG si on opère à (T, P) constantes, ou son ΔF si on opère à (T, V) constants, c'est ainsi que :

$\Delta G = 0$ ou $\Delta F = 0$ la transformation est réversible

$\Delta G < 0$ ou $\Delta F < 0$ la transformation est irréversible

Remarque :

Le signe de ΔG est tributaire de celui de ΔH et de ΔS on peut avoir les cas suivants :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Signe de ΔH	Signe de ΔS	Signe de ΔG	Conclusion
-	+	-	Réaction spontanée
+	-	+	Réaction impossible
-	-	?	Réaction spontanée à basse température
+	+	?	Réaction spontanée à haute température

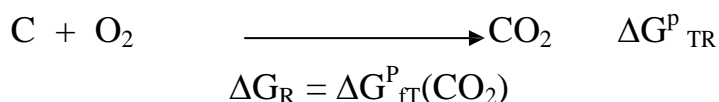
V.7. Variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique à partir des enthalpies libres de formation des produits et des réactifs

a) Enthalpie libre de formation d'un corps pur

On sait que : $G = H - TS$; mais si l'on peut connaître l'entropie absolue d'un corps S^P_T , on ne peut connaître en revanche que son enthalpie de formation ΔH^P_{fT} et par conséquent on ne peut déterminer que son enthalpie libre de formation notée : ΔG^P_{fT}

Par définition *l'enthalpie libre de formation ΔG^P_{fT} correspond à la variation de l'enthalpie libre de la réaction chimique qui met en jeu la formation de ce corps sous la pression P et à la température T à partir des corps simples qui le constituent.*

Exemple :



b) Enthalpie libre standard de formation des corps simples

Par convention l'enthalpie libre standard de formation des corps simples sous la pression $P = 1 \text{ atm}$ et à la température $T = 298 \text{ K}$ est égale à zéro.

$$\Delta G^{\circ}_{f298}(\text{corps simples}) =$$

0

c) Variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique

R Considérons la réaction suivante :



L'enthalpie libre G étant une fonction d'état; sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On peut donc écrire :

$$\Delta G^{\circ}_{RT} = \sum_i b_i G^{\circ}_T(B_i) - \sum_i a_i G^{\circ}_T(A_i)$$

Exercices d'application

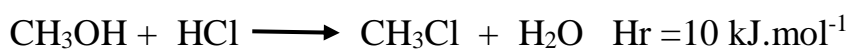
I – Quelle est la variation d'entropie qui accompagne la transformation de deux moles d'ammoniac liquide à -40°C en ammoniac vapeur à 200°C sous la pression d'une atmosphère ?

On donne : $T_{\text{vap}} = 240 \text{ K}$, $H^{\circ}_{\text{vap}} = 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$C_p(\text{NH}_3)_l = 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$C_p(\text{NH}_3)_g = (34 + 3.10^{-3} T) \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

II - On considère le système gazeux suivant à 298K :



Calculer la variation d'entropie S° de ce système. En déduire le sens spontané de la réaction.

On donne les entropies absolues des réactifs et des produits : $S^{\circ}(\text{CH}_3\text{Cl}) = 234 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 184 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$S^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}) = 237 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$S^{\circ}(\text{HCl}) = 186 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à (T,P) constante