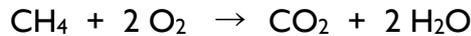




## 4. Thermochemie

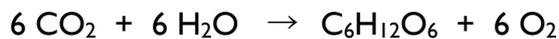
---

Toutes les réactions chimiques sont associées à un échange d'énergie. De l'énergie peut être dégagée lors de la réaction ou au contraire consommée. La réaction de combustion du méthane (gaz naturel), par exemple, dégage une quantité d'énergie équivalente à 890 kJ par mole de CH<sub>4</sub> consommée.



Cette énergie dégagée peut prendre la forme de chaleur mais aussi de travail (mécanique, électrique, par rayonnement ...).

Au contraire, une réaction telle que celle qui prend place durant la photosynthèse des algues et des plantes vertes consomme de l'énergie. L'eau y est oxydée en oxygène, tandis que le gaz carbonique est réduit en hydrates de carbone. Dans ce cas, cette énergie, représentant 522 kJ par mole de CO<sub>2</sub> consommée, est fournie aux réactifs (de manière très indirecte) sous forme de rayonnement (lumière). Cette réaction permet de stocker l'énergie lumineuse sous forme chimique. Les hydrates de carbone (sucres) sont en effet le carburant utilisé par la plupart des êtres vivants.



Une réaction chimique (comme tout autre processus) qui dégage de l'énergie est appelée réaction **exo-énergétique**. Une réaction qui consomme de l'énergie fournie aux réactifs sous quelque forme que ce soit est appelée **endo-énergétique**.

57

## Energie interne $U$

---

Les atomes et/ou molécules d'un système chimique possèdent une certaine énergie cinétique provenant du mouvement (translation, mais aussi rotation et vibration) des particules sous l'effet de l'agitation thermique.

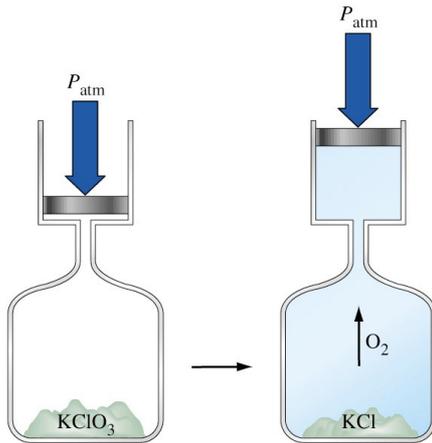
Ils possèdent également une énergie potentielle associée aux électrons des couches périphériques des atomes et qui sont impliqués dans des liaisons chimiques. L'énergie potentielle de deux moles d'atomes d'hydrogène H, par exemple, ne sera pas la même que celle d'une mole de H<sub>2</sub>. L'interaction des électrons au sein de la liaison H–H représente en effet un abaissement de l'énergie potentielle du système par rapport aux atomes H isolés.

L'énergie globale caractérisant l'état d'un système est appelée **énergie interne** et est notée  **$U$** . L'énergie interne ne dépend que des conditions (température, pression, ...) caractérisant l'état actuel d'un système chimique. Elle ne dépend pas de l'histoire des transformations subies. On dit qu'elle est une **fonction d'état** du système.

Il est très difficile de connaître la valeur absolue de  $U$  d'un système. On peut par contre déterminer une variation  $\Delta U$  de l'énergie interne lors d'une transformation d'un état initial (i) à un état final (f) :  $\Delta U = U_f - U_i$ .

On notera que, selon cette définition,  $\Delta U > 0$  pour un processus endo-énergétique (accroissement de l'énergie interne du système), alors que  $\Delta U < 0$  pour un processus exo-énergétique (abaissement de l'énergie interne par dégagement d'énergie).

58



L'énergie transférée entre un système réactif et l'environnement peut prendre plusieurs formes. Dans la réaction exo-énergétique de décomposition du chlorate de potassium, par exemple, un solide aboutit à la formation de deux moles de gaz :



L'expansion du gaz  $\Delta V$  doit lutter contre la pression atmosphérique  $P$  et fournit donc un travail mécanique :

$$w = - P \cdot \Delta V$$

L'énergie globale du système devant être conservée, il résulte que la variation de l'énergie interne du système durant une transformation (transformation physique ou réaction chimique) doit être égale à la somme de la quantité de chaleur  $q$  échangée avec l'environnement et d'un travail  $w$  (mécanique, électrique,...) :

$$\Delta U = q + w$$

Cette relation évidente, découlant de la loi de conservation de l'énergie, constitue le **premier principe de la thermodynamique**.

59

## Enthalpie

Lorsqu'une transformation a lieu à volume constant (dans un récipient fermé  $\Delta V = 0$ ), elle ne peut effectuer de travail de volume. En l'absence d'autres formes de travail échangé (électrique, par exemple)  $w = 0$  et donc  $\Delta U = q$ . La variation de l'énergie interne devient égale à la chaleur échangée avec l'environnement.  $q$  est appelée la **chaleur de la transformation**.

Dans la majorité des cas toutefois, les transformations se déroulent à pression constante dans des récipients ouverts. Dans ce cas le volume peut varier et un travail mécanique être échangé. La variation de l'énergie interne  $\Delta U$  n'est plus égale à la seule chaleur. On définit une nouvelle fonction d'état du système appelée **enthalpie  $H$**  telle que:

$$H = U + P \cdot V$$

A pression constante ( $\Delta P = 0$ ),  $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V = w + q + P \cdot \Delta V$ . Si le seul travail fourni est celui de volume, on aura:

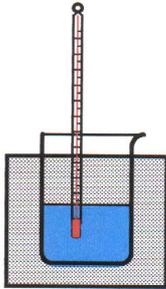
$$w = - P \cdot \Delta V \quad \text{et} \quad \Delta H = q \quad (\text{conditions } \mathbf{isobares} : P = \text{cste})$$

L'enthalpie d'un système est donc une mesure de l'énergie du système disponible sous forme de chaleur à pression constante. Un processus qui abaisse l'enthalpie d'un système sera appelé **exothermique** ( $\Delta H < 0$ ). Au contraire, un processus qui aboutit à une augmentation de l'enthalpie du système sera appelé **endothermique** ( $\Delta H > 0$ ).

60

La **capacité calorifique spécifique**  $C_p$  à pression constante d'une substance est la quantité de chaleur requise pour élever la température de 1 Kelvin (ou 1°C) par gramme de substance, ou par mole si  $C_{p,m}$  est exprimée en unités molaires :

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{q}{\Delta T} \quad C_{p,m} = \frac{1}{n} \cdot \frac{q}{\Delta T}$$



Lorsque la capacité calorifique d'une substance est connue, la chaleur dégagée ou au contraire consommée par une transformation de cette substance peut être simplement estimée par une mesure des températures initiale et finale du système soigneusement isolé thermiquement (conditions **adiabatiques**):

$$q = C_p \cdot m \cdot (T_f - T_i) = C_p \cdot m \cdot \Delta T = C_{p,m} \cdot n \cdot \Delta T$$

où  $m$  est la masse de substance,  $T_i$  et  $T_f$  les températures avant et après la transformation, respectivement, et  $\Delta T = T_f - T_i$ .

Matériau	air	eau (s)	eau (l)	eau (g)	éthanol	PE	granit	cuivre
$C_p$ [ $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ ]	1,01	2,03	4.18	2.01	2,42	2,3	0,8	0,38

61

## Enthalpie de vaporisation, conditions standard

L'élévation de la température d'un liquide jusqu'à sa température d'ébullition ne suffit pas pour impliquer sa vaporisation. A cette température, il faut en effet encore fournir de l'énergie au liquide pour vaincre les forces d'attraction intermoléculaires et libérer les molécules sous forme gazeuse.

La vaporisation est une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole d'une substance entre l'état vapeur et l'état liquide est appelée **enthalpie (molaire) de vaporisation**  $\Delta H_{vap}$ .

$$\Delta H_{vap} = H(\text{vapeur}) - H(\text{liquide}) > 0$$

Dans des **conditions standard**, soit à une pression  $P^0 = 1$  bar et pour la substance pure, on parlera d'une **enthalpie standard** de vaporisation, notée  $\Delta H^0_{vap}$ .

**Exemple :** L'apport de chaleur requis pour élever la température de 1 g d'eau de  $T_i = 20^\circ\text{C}$  à  $T_f = 100^\circ\text{C}$  est  $q = C_p \cdot m \cdot \Delta T = 4.18 \text{ [} J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \text{]} \cdot 1 \text{ [g]} \cdot 80 \text{ [K]}$   
 $q = 334 \text{ J}$ . La vaporisation de 1 g d'eau à  $T = 100^\circ\text{C}$  et à pression constante (1 bar) requière une enthalpie  $\Delta H = \Delta H^0_{vap} \cdot m / M = 40.7 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot 1 \text{ [g]} / 18 \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}] = 2261 \text{ J}$ .

On notera qu'il faut donc fournir près de 7 fois plus d'énergie à l'eau liquide pour la vaporiser à  $T = 100^\circ\text{C}$  qu'il n'en faut pour la chauffer jusqu'à cette température.

62

Un solide fond à sa température de fusion lorsqu'on lui fournit de surcroît suffisamment d'énergie pour provoquer une violente vibration des molécules (ou des atomes) qui aboutit finalement à la destruction de la structure du solide et au roulement des particules les unes sur les autres dans l'état liquide.

La fusion est également une transformation physique endothermique. La différence d'enthalpie par mole de molécules entre l'état liquide et l'état solide d'une substance est appelée **enthalpie de fusion**  $\Delta H_{fus}$  ( $\Delta H_{fus}^0$  dans les conditions standard).

$$\Delta H_{fus} = H(\text{liquide}) - H(\text{solide}) > 0$$

La transformation inverse à la fusion, soit la congélation, sera caractérisée par une enthalpie  $\Delta H_{cong} = -\Delta H_{fus}$ . Cette relation provient du fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Une fusion suivie d'une congélation ramène le système dans le même état et le changement d'enthalpie global  $\Delta H = \Delta H_{fus} + \Delta H_{cong} = 0$ .

La sublimation est la transformation directe d'un solide en gaz sans passage par l'état liquide. L'**enthalpie de sublimation** sera donc, par analogie, la variation de l'enthalpie par mole de molécules entre l'état vapeur et l'état solide.

$$\Delta H_{subl} = H(\text{vapeur}) - H(\text{solide}) > 0$$

63

## Enthalpies de changement d'état

Substance	Formule	Point de fusion [ K ]	$\Delta H_{fus}^0$ [ kJ · mol <sup>-1</sup> ]	Point d'ébullition [ K ]	$\Delta H_{vap}^0$ [ kJ · mol <sup>-1</sup> ]
acétone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	177,8	5,72	329,4	29,1
ammoniac	NH <sub>3</sub>	195,4	5,65	239,7	23,4
argon	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278,6	10,59	353,2	30,8
éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	158,7	4,6	351,5	43,5
hélium	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercure	Hg	234,3	2,292	629,7	59,3
méthane	CH <sub>4</sub>	90,7	0,94	111,7	8,2
méthanol	CH <sub>3</sub> OH	175,2	3,16	337,2	35,3
eau	H <sub>2</sub> O	273,2	6,01	373,2	40,7 (44,0*)

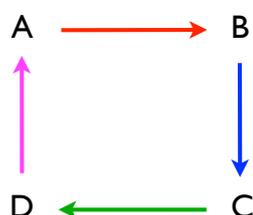
Ces valeurs correspondent à des conditions standard ( $P = 1$  bar, substance pure). Sans autre indication de température,  $\Delta H_{fus}^0$  et  $\Delta H_{vap}^0$  sont données respectivement aux températures des points de fusion et de vaporisation. \* valeur à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

64

On note que le tableau de la page précédente ne contient pas les valeurs de l'enthalpie de sublimation.  $\Delta H^0_{subl}$  représente la variation d'enthalpie de l'état solide à l'état vapeur. Or, nous connaissons une suite de transformations dont la somme représente la même transformation globale solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  vapeur, soit une fusion suivie d'une vaporisation. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend pas du mécanisme ou du chemin de la transformation et donc :

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{subl} &= H^0(\text{vapeur}) - H^0(\text{solide}) = H^0(\text{vapeur}) - H^0(\text{liquide}) \\ &\quad + H^0(\text{liquide}) - H^0(\text{solide}) = \Delta H^0_{fus} + \Delta H^0_{vap}\end{aligned}$$

Un processus peut toujours être décomposé en une séquence de transformations physiques et/ou chimiques plus ou moins réalistes. L'enthalpie étant une fonction d'état, la variation de l'enthalpie globale sera toujours égale à la somme des enthalpies des étapes de transformation.



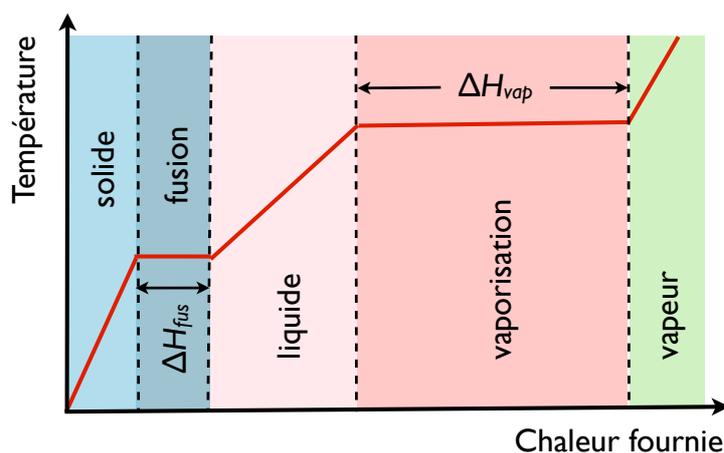
Lorsqu'un cycle de transformations ramène le système dans son état d'origine, la variation nette d'enthalpie sera globalement nulle.

$$\begin{aligned}\Delta H^0_{cycle} &= \Delta H^0_{A \rightarrow B} + \Delta H^0_{B \rightarrow C} + \Delta H^0_{C \rightarrow D} + \Delta H^0_{D \rightarrow A} \\ &= 0\end{aligned}$$

65

## Courbes de chauffage

Dans une "bombe calorimétrique", un système est soigneusement **isolé**, c'est-à-dire séparé de l'environnement par une paroi étanche au transfert de matière (système **fermé**) et à tout transfert de chaleur (conditions **adiabatiques**). Dans ces conditions, un apport de chaleur contrôlé peut être effectué par une résistance électrique placée à l'intérieur du calorimètre. La chaleur fournie au système pendant un temps  $t$  est  $q = R \cdot I^2 \cdot t$ , où  $I$  est le courant électrique parcourant la résistance  $R$ . Les valeurs de  $C_p$  et celle des enthalpies de transformation  $\Delta H$  peuvent être ainsi mesurées par une simple mesure de la température.

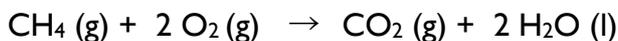


Dans une phase déterminée, la température s'élève linéairement avec la chaleur reçue  $\Delta T = q / (C_p \cdot m)$ . A la température de transformation, la chaleur est par contre utilisée pour fournir l'enthalpie nécessaire au changement de phase et  $T$  n'augmente plus. Ce palier de température permet de mesurer directement  $\Delta H = q$ .

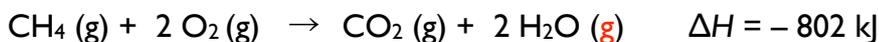
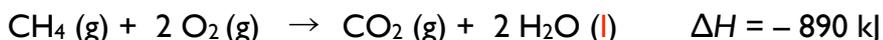
66

Les principes utilisés pour étudier les variations d'énergie des transformations physiques peuvent être appliqués à l'étude des réactions chimiques.

Considérons à nouveau la combustion du méthane. Admettons que la réaction se déroule à température constante  $T = 298$  K. Dans ce cas toute variation d'enthalpie sera due à la réaction chimique et non à un chauffage ou à un refroidissement.



Le calorimètre nous indique que la combustion de 1 mol de  $\text{CH}_4(\text{g})$  dégage une quantité de chaleur de 890 kJ à 298 K sous 1 bar. Cela signifie que lorsque 1 mol de méthane et 2 mol d'oxygène réagissent entièrement à 298 K et que les produits ont restitué l'excès de chaleur en étant refroidis à 298 K, l'enthalpie du système a diminué de 890 kJ par mol de  $\text{CH}_4$  consommé. L'**équation thermochimique** s'écrira donc:



Dans la première équation l'eau formée est sous forme liquide. Dans la seconde,  $\text{H}_2\text{O}$  est sous forme de vapeur. Or nous avons vu que l'enthalpie de la vapeur d'eau est supérieure de  $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à celle de l'eau liquide à  $25^\circ\text{C}$  (voir tableau page 68). Il en résulte que 88 kJ de plus (pour 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) restent stockées dans le système s'il se forme de la vapeur plutôt que de l'eau liquide. Si ces 2 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se condensent, les 88 kJ seront libérés sous forme de chaleur.

67

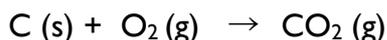
## Loi de Hess

L'**enthalpie standard de réaction**  $\Delta H_r^0$  est la différence d'enthalpie entre les produits purs sous 1 bar et les réactifs purs à la même pression et à la même température. La température n'est pas spécifiée par les conditions standard.

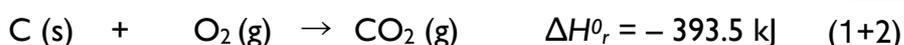
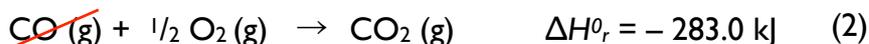
$$\Delta H_r^0 = H^0(\text{produits}) - H^0(\text{réactifs})$$

Nous avons vu plus haut que l'enthalpie d'un processus physique global peut être exprimée comme la somme des enthalpies des différentes étapes. La même règle s'applique aux réactions chimiques. Dans ce contexte, on l'appelle la **loi de Hess**.

**Exemple:** L'oxydation du carbone en gaz carbonique



peut être considérée comme le résultat de deux étapes:



L'équation thermochimique globale est une combinaison linéaire des équations thermochimiques des différentes étapes d'une séquence réactionnelle.

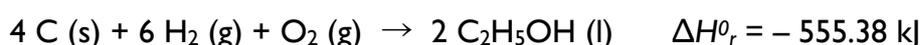
68

## Enthalpies standard de formation

La loi de Hess permet de prévoir les enthalpies de réactions qu'on ne peut pas mesurer directement au laboratoire. Elle permet également de définir une référence pour l'enthalpie de n'importe quelle substance.

On définit l'**enthalpie standard de formation**  $\Delta H_f^0$  d'une substance comme l'enthalpie standard de la réaction formant une mole de la substance à partir de ses éléments constitutifs dans leur forme simple la plus stable.

**Exemple :** L'enthalpie standard de formation de l'éthanol est obtenue à partir de l'équation thermochimique de sa formation à partir du graphite (la forme la plus stable du carbone) et de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et de l'oxygène (O<sub>2</sub>) gazeux:



L'enthalpie standard de réaction par mole d'éthanol formée est  $\Delta H_f^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l}) = -555.38 \text{ kJ} / 2 = -277.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'enthalpie standard de toute réaction peut être calculée à l'aide d'une combinaison linéaire des enthalpies standard de formation de ses réactifs et produits:

$$\Delta H_r^0 = H_{\text{finale}}^0 - H_{\text{initiale}}^0 = \sum_i n_i \Delta H_f^0 (\text{produit})_i - \sum_j n_j \Delta H_f^0 (\text{réactif})_j$$

où  $n_i$  est le coefficient stoechiométrique du produit  $i$  et  $n_j$  celui du réactif  $j$ .

69

## Enthalpies standard de formation

Quelques exemples d'enthalpies standard de formation à  $T = 25^\circ\text{C}$

Substance	$\Delta H_f^0$ [ kJ · mol <sup>-1</sup> ]	Substance	$\Delta H_f^0$ [ kJ · mol <sup>-1</sup> ]
H <sub>2</sub> O (g)	- 241.60	NO (g)	+ 90.29
H <sub>2</sub> O (l)	- 285.58	NO <sub>2</sub> (g)	+ 51.83
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	- 192.3	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+ 9.6
NH <sub>3</sub> (g)	- 46.0	Fe <sup>2+</sup> (aq)	- 87.8
OH <sup>-</sup> (aq)	- 229.73	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 821.4
H <sup>+</sup> (aq)	0	Zn <sup>2+</sup> (aq)	- 152.2
CO <sub>2</sub> (g)	- 393.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 1668.2
CO (g)	- 110.4	CaO (s)	- 634.9
C (diamant)	+ 2.1	Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	- 985.6
CF <sub>4</sub> (g)	- 681.3	CaCO <sub>3</sub> (s)	- 1205.9

70

Tous les types d'énergie (travail mécanique, travail de volume, chaleur, travail électrique, ...) s'expriment comme le produit d'une **grandeur extensive** et d'une **grandeur intensive**.

$$|w| = F \cdot \Delta \ell \quad |w| = P \cdot \Delta V \quad |w| = \Delta E \cdot \Delta \rho$$

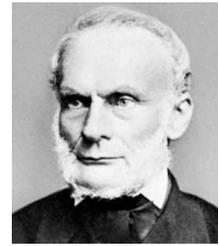
Les grandeurs extensives, comme le déplacement  $\ell$ , le volume  $V$  ou la charge  $\rho$ , décrivent des dimensions additives. Leur valeur pour un système est la somme de celles de chacune de ses parties. La valeur des grandeurs intensives, comme la force  $F$ , la pression  $P$ , la température  $T$ , ou la tension électrique  $\Delta E$ , par contre, est la même pour un système entier que pour chacune de ses parties.

La grandeur intensive associée à la chaleur  $q$  est clairement la température  $T$ . Quelle est la grandeur extensive correspondante ?

Clausius introduisit cette grandeur extensive, qu'il appela **entropie** (du grec  $\eta\tau\rho\omega\pi\iota\alpha$ , *entropia*: "retour en arrière"). Notée  $S$  [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ] l'entropie est définie par la relation :

$$q_{\text{rév}} = T \cdot \Delta S \quad \text{ou} \quad \Delta S = q_{\text{rév}} / T$$

où  $q_{\text{rév}}$  représente la quantité de chaleur transférée dans des conditions réversibles, très lentement et à température pratiquement constante.



Rudolf Clausius  
(1822-1888)

71

## Définition statistique de l'entropie

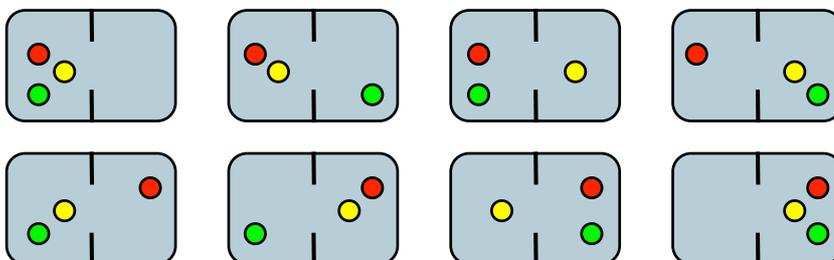
Boltzmann (1896) a donné une définition statistique de l'entropie :

$$S = k_B \cdot \ln \mathcal{W}$$

où  $k_B = R / \mathcal{N}_A = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann et  $\mathcal{W}$  le **nombre d'états microscopiques** dans lesquels le système peut se trouver et qui possèdent la même énergie.



Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)



Exemple: 3 molécules de gaz enfermées dans un récipient fermé, constitué de 2 compartiments communicants. Ce système possède 8 états microscopiques possibles.

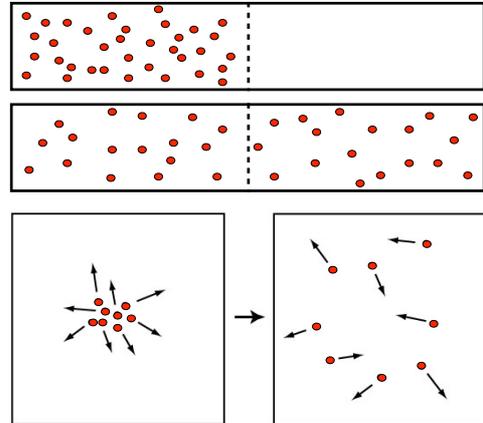
De manière générale, pour  $n$  particules et  $y$  compartiments, on aura  $\mathcal{W} = y^n$  états microscopiques possibles. La probabilité de retrouver toutes les particules dans un seul compartiment donné est de  $1/\mathcal{W} = y^{-n}$ .

72

L'ensemble des états microscopiques d'un système constituent son état macroscopique, décrit par des variables d'état telles que la température et la pression. Un état macroscopique sera d'autant plus probable que son nombre d'état microscopiques  $\mathcal{W}$  sera grand et donc que l'entropie  $S$  sera importante.

Dans l'exemple de la page précédente, si le récipient contient une mole de gaz ( $n = \mathcal{N}_A$ ), la probabilité  $2^{-n}$  de trouver toutes les molécules dans un compartiment devient pratiquement nulle. Par contre, celle de trouver le gaz uniformément réparti dans tout le volume  $1 - 2^{-n} \approx 1$  devient très grande.

L'expansion spontanée d'un gaz tendant à occuper tout le volume à disposition est un processus menant à l'état macroscopique le plus probable et donc à celui caractérisé par la plus grande entropie.



La multiplicité des états microscopiques correspond au désordre du système. Ce désordre est d'autant plus grand que  $\mathcal{W}$  est grand. L'entropie  $S$  est donc une mesure du désordre et les transformations spontanées se déroulent apparemment dans le sens d'une augmentation du désordre.

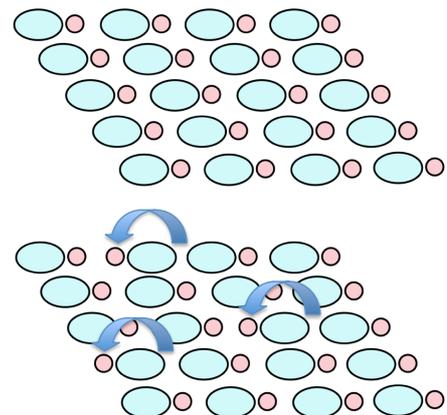
73

## Troisième principe

Un cristal parfait n'offre à  $T = 0$  K qu'une seule configuration aux atomes, aux molécules ou aux ions qui le composent:  $\mathcal{W} = 1^n \Rightarrow S = k_B \cdot n \cdot \ln 1 = 0$ .

Ce résultat correspond à l'énoncé du **troisième principe de la thermodynamique**, qui dit en substance qu'à une température  $T = 0$  K (qu'il est pratiquement impossible d'atteindre), un cristal parfait possède une entropie absolue nulle  $S = 0$ .

Si les molécules pouvaient adopter deux orientations possibles correspondant à la même énergie du cristal, on aurait alors  $\mathcal{W} = 2^n$ , et pour un cristal de  $\mathcal{N}_A$  molécules:  $S = k_B \cdot \mathcal{N}_A \cdot \ln 2 = R \cdot \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Si  $\mathcal{W}$  atteignait  $(10^3)^n$ , par exemple lors de la fusion du solide, on aurait alors :  $S = R \cdot \ln 10^3 = 57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .



Le troisième principe implique que, contrairement aux autres fonctions d'état, la valeur de l'entropie absolue  $S$  est accessible pour un composé. La loi de Hess pour l'entropie standard d'une réaction chimique s'écrit alors:

$$\Delta S_r^0 = \sum_i n_i S^0 (\text{produit})_i - \sum_j n_j S^0 (\text{réactif})_j$$

74



Le changement d'entropie accompagnant la réaction de formation de l'eau est  $\Delta S_r^0 = -327 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



$\Delta S_r^0 < 0$  indique que l'entropie du système décroît lors de la réaction (3 moles de gaz sont en effet converties en 2 moles de liquide). Or, il est évident que la formation de  $\text{H}_2\text{O}$  est un processus spontané et que la réaction inverse ne l'est pas.

Ce paradoxe apparent provient du fait que  $\Delta S_r^0$  ne se rapporte qu'au système. Il est indispensable toutefois de considérer la variation de l'entropie globale, du système et de l'extérieur. Dans notre exemple,  $\Delta H_r^0 = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Si  $P = \text{cste}$ , cette enthalpie est cédée à l'environnement sous forme de chaleur. Pour  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\Delta S_{\text{ext}}^0 = q_{\text{rév}} / T = +1919 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui compense largement la diminution d'entropie du système.

Le **deuxième principe de la thermodynamique** s'énonce ainsi :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie globale du système et du milieu extérieur.

75

## Enthalpie libre

Pour déterminer si un processus est spontané ou non, il faut déterminer deux variations d'entropies, celle du système et celle du milieu extérieur, puis examiner le signe de la somme de ces deux variations. J. W. Gibbs, qui a posé les fondements de la thermodynamique à la fin du 19<sup>e</sup> siècle a démontré que ces deux calculs pouvaient se combiner en un seul.

La variation de l'enthalpie de l'environnement est donnée par la quantité de chaleur qui lui est transmise lors d'un processus. A pression constante, on a  $q_{\text{rév}} = \Delta H$  et donc  $\Delta S_{\text{ext}} = -\Delta H / T$ .

En substituant  $\Delta S_{\text{ext}}$  dans l'expression du 2<sup>e</sup> principe, on obtient :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H / T \quad \text{ou encore} \quad -T \cdot \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

L'**enthalpie libre  $\Delta G$** , ou **énergie (libre) de Gibbs**, est alors définie par :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{ou encore} \quad \Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{tot}}$$

A température et pression constantes, la variation de l'enthalpie libre d'un système est proportionnelle à la variation globale d'entropie du système et de son milieu extérieur. Le processus associé est spontané si  $\Delta G < 0$ .



J. Willard Gibbs  
(1839-1903)

76

## Enthalpie libre de réaction

Les valeurs des enthalpie et entropie standard,  $\Delta H^0_r$  et  $\Delta S^0_r$ , peuvent être calculées pour une réaction. A partir de ces données, on peut trouver l'**enthalpie libre standard de réaction**  $\Delta G^0_r$ , définie par :

$$\Delta G^0_r = \Delta H^0_r - T \cdot \Delta S^0_r$$

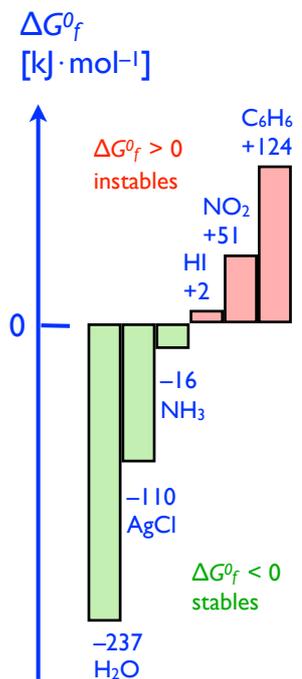
Comme pour l'enthalpie de réaction,  $\Delta G^0_r$  peut être évalué à partir des **enthalpies libres standard de formation**  $\Delta G^0_f$  des réactifs et des produits.

$$\Delta G^0_r = \sum_i n_i \Delta G^0_f (\text{produit})_i - \sum_j n_j \Delta G^0_f (\text{réactif})_j$$

L'enthalpie libre standard de formation d'un composé est la valeur de  $\Delta G^0_r$  de la réaction de formation d'une mole du composé à partir des corps simples dans leur forme la plus stable et dans les conditions standard.

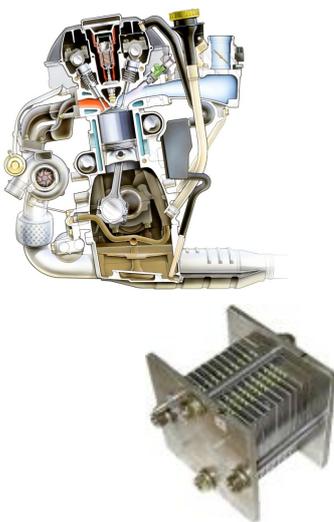
La forme la plus stable d'un corps simple est l'état dans lequel son enthalpie libre est la plus faible. Dans ce cas  $\Delta G^0_f = 0$ .

$\Delta G^0_f$  d'un composé est une mesure de sa stabilité par rapport aux corps simples. Si  $\Delta G^0_f < 0$ , le composé est plus stable que ses éléments. Si  $\Delta G^0_f > 0$ , le composé est instable.



77

## Enthalpie libre et travail



L'enthalpie  $\Delta H$  est une mesure de l'énergie disponible sous forme de chaleur. La part  $T \cdot \Delta S$  de celle-ci représente l'énergie dégradée est donc impropre à être transformée en travail.

Comme  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , la valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G$  indique la quantité maximale de travail, autre qu'un travail de volume, que l'on peut tirer d'un système qui subit une transformation à  $T$  et  $P$  constantes.

Ce travail peut être un travail mécanique (dans un moteur thermique ou dans un muscle) ou un travail électrique (si le processus se déroule dans une pile électrochimique ou une cellule biologique).

La variation d'enthalpie accompagnant la formation de l'eau H<sub>2</sub>O (l) à partir de H<sub>2</sub> (g) et 1/2 O<sub>2</sub> (g) est de  $\Delta H^0_r = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour chaque mole de H<sub>2</sub>O formée, 286 kJ de chaleur sont produites. L'enthalpie libre standard de la même réaction vaut  $\Delta G^0_r = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur signifie que 237 kJ peuvent au maximum être extraites sous forme d'un travail autre qu'un travail d'expansion. Si la réaction a lieu dans une pile à combustible (dispositif permettant d'utiliser une réaction chimique pour produire du courant électrique) du type de celles utilisées dans les navettes spatiales, on peut donc générer jusqu'à 237 kJ d'énergie électrique par mole de H<sub>2</sub>O produite.

78

La **différentielle** d'une fonction  $f(x)$  en un point d'abscisse  $x_0$ , que l'on note  $df(x_0)$ , représente la variation infinitésimale de la fonction  $f(x)$  entre  $x_0$  et  $(x_0 + h)$ , avec  $h \rightarrow 0$  :

$$df(x_0) = \lim_{h \rightarrow 0} [f(x_0 + h) - f(x_0)]$$

La différentielle  $df(x)$  est reliée à la **dérivée** de la fonction  $f'(x)$ , par:

$$df(x) = f'(x) \cdot dx \Rightarrow f'(x) = df(x) / dx$$

Si  $u$  et  $v$  sont des fonctions de  $x$ , avec :

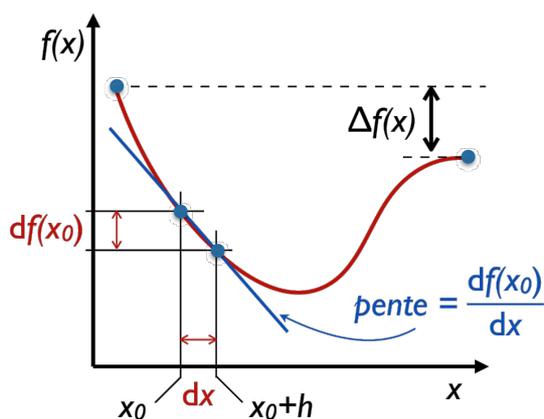
$$f(x) = u + v \quad \text{alors :} \quad df(x) = du + dv$$

$$f(x) = u \cdot v \quad \text{alors :} \quad df(x) = v \cdot du + u \cdot dv$$

$$f(x) = u / v \quad \text{alors :} \quad df(x) = (v \cdot du - u \cdot dv) / v^2$$

Inversément, la variation de  $f(x)$  sur un large intervalle entre  $x_i$  et  $x_f$  sera donné par l'intégrale:

$$\Delta f(x_i, x_f) = \int_{x_i}^{x_f} df(x) = f(x_f) - f(x_i)$$



79

## Enthalpie libre et équilibre

Lorsqu'un système est à l'équilibre, il n'évolue spontanément ni dans un sens, ni dans l'autre. Par conséquent pour une transformation donnée à  $T = \text{cste}$  ( $dT = 0$ ) :

$$dG = d(-T \cdot S_{\text{tot}}) = -T \cdot dS_{\text{tot}} - S_{\text{tot}} \cdot dT = -T \cdot dS_{\text{tot}} = 0$$

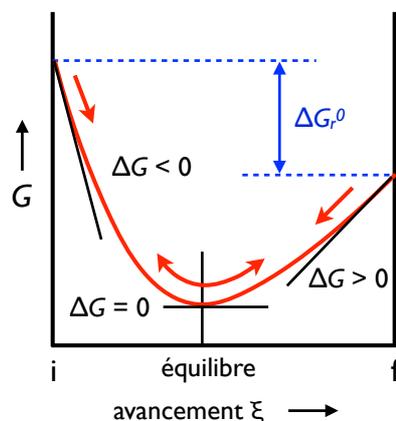
L'enthalpie molaires  $\Delta G$  ( $\neq \Delta G^0$ ) d'un processus à un point particulier de la courbe d'avancement est donnée par  $\Delta G = dG / d\xi$ , où  $d\xi$  représente la variation infinitésimale du degré d'avancement  $\xi$  du processus.

La condition  $dG = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$  s'applique pour toute transition de phase et toute réaction chimique à l'équilibre. Elle permet en particulier de prévoir la température d'un point d'équilibre comme  $T_{\text{fus}}$  ou  $T_{\text{vap}}$  à partir de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  de la transformation :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \Rightarrow T_{\text{éq}} = \Delta H / \Delta S$$

$$\text{Ainsi, par exemple:} \quad T_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta S_{\text{fus}}} \quad \text{et} \quad T_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{\Delta S_{\text{vap}}}$$

Nous verrons au chapitre suivant que la même condition peut s'appliquer pour déterminer un équilibre chimique entre réactifs et produits d'une réaction.



80