

Cours II : Thermodynamique des systèmes chimiques

2 Grandeurs standards

2.1 Grandeurs standard de réaction

2.1.1 Avancement et quantité de matière

Soit un système fermé au sein duquel se déroule la réaction chimique formée de constituants B_i d'équation-bilan :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

Avec : ν_i = Coefficient stœchiométrique algébrique

Soit $n_i(t)$ la quantité du constituant B_i à l'instant t , on peut exprimer $n_i(t)$ en fonction de l'avancement de réaction $\xi(t)$:

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i (\xi(t) - \xi(0))$$

On a donc l'expression différentielle :

$$dn_i(t) = \nu_i \cdot d\xi(t) \quad (1)$$

Avec : n_i	=	Quantité du constituant B_i en mol
ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
ξ	=	Avancement de réaction en mol

2.1.2 Définition d'une grandeur de réaction

Dans le même système que précédemment régit par la même équation-bilan, on suit l'évolution élémentaire d'une grandeur extensive, notée X . Cette grandeur dépend de la température T , la pression P et les quantités n_i des constituants comme vu au chapitre précédent. On a donc :

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

Si l'on travaille à T et P fixées, on peut exprimer X en fonction des grandeurs molaires partielles $X_{m,i}$ des constituants :

$$dX = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i X_{m,i} \cdot dn_i \quad (2)$$

Avec : X = Grandeur extensive

n_i	=	Quantité du constituant B_i en mol
T	=	Température du système en K
P	=	Pression du système en Pa
$X_{m,i}$	=	Grandeur molaire partielle

On peut aussi décider d'utiliser l'avancement au lieu de la quantité de matière, dans ce cas la différentielle de X se met sous la forme :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \quad (3)$$

Avec : X	=	Grandeur extensive
T	=	Température du système en K
P	=	Pression du système en Pa
ξ	=	Avancement de réaction en mol

Si l'on travaille à T et P fixées, on obtient :

$$dX = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \quad (4)$$

Avec : X	=	Grandeur extensive
ξ	=	Avancement de réaction en mol
T	=	Température du système en K
P	=	Pression du système en Pa

En identifiant (2) et (4) avec (1), on trouve :

$$\sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \sum_i X_{m,i} \cdot dn_i = \sum_i X_{m,i} \nu_i d\xi \Rightarrow \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i X_{m,i}$$

On appelle opérateur de Lewis, noté Δ_r , l'opérateur dérivation partielle par rapport à l'avancement de réaction, à T et P fixées.

Définition :

La **grandeur de réaction** est une fonction intensive d'une fonction extensive, X, est la dérivée partielle de X par rapport à ξ pour T et P fixées. Elle est notée $\Delta_r X$:

$$\Delta_r X(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial X(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i X_{m,i}(T, P, \xi) \quad (5)$$

Avec :	$\Delta_r X$	=	Grandeur de réaction
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	X	=	Grandeur extensive
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$X_{m,i}$	=	Grandeur molaire partielle

2.1.3 Définition d'une grandeur standard de réactionDéfinition :

Lorsque les constituants du mélange sont pris dans leur état standard à la température T ($P=P^\circ=1$ bar), la grandeur de réaction $\Delta_r X(T, P, \xi)$ devient la **grandeur standard de réaction** $\Delta_r X^\circ(T)$:

$$\Delta_r X^\circ(T) = \left(\frac{\partial X^\circ(T)}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i X_{m,i}^\circ(T) \quad (6)$$

Avec :	$\Delta_r X^\circ$	=	Grandeur standard de réaction
	T	=	Température du système en K
	X°	=	Grandeur extensive du système standard
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$X_{m,i}^\circ$	=	Grandeur molaire standard

2.1.4 Grandeur de réaction et grandeurs du système

Soit une transformation faisant passer le système d'un état 1 à un état 2 ; au cours de cette transformation, X varie d'une valeur ΔX telle que :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = X_2 - X_1 = X(T_2, P_2, \xi_2) - X(T_1, P_1, \xi_1)$$

Pour une transformation à T et P constantes, cette variation peut se calculer à partir de la grandeur de réaction d'après (5) :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial X(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X(\xi) d\xi$$

Si et seulement si, $\Delta_r X$ est indépendant de ξ , alors :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2} = \Delta_r X(\xi_2 - \xi_1)$$

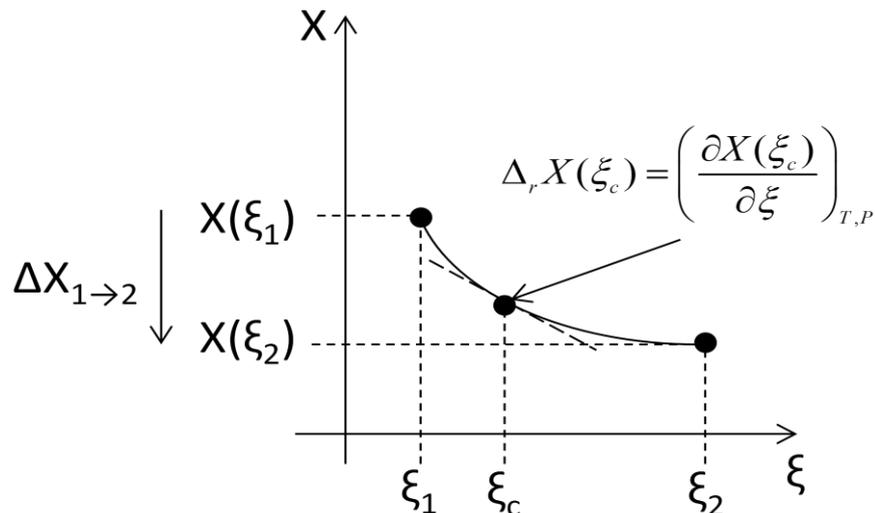
Les grandeurs standard de réaction ne dépendent que de T, on peut donc toujours écrire :

$$\Delta X_{1 \rightarrow 2}^0 = \Delta_r X^0 (\xi_2 - \xi_1) \quad (7)$$

Avec :	ΔX^0	=	Variation de la grandeur extensive
	$\Delta_r X^0$	=	Grandeur standard de réaction
	ξ	=	Avancement de réaction en mol

Attention : Ne pas confondre les notations Δ et Δ_r !!!

- ΔX correspond à la variation de la grandeur extensive entre les deux états
- $\Delta_r X$ correspond à la pente de la tangente à la courbe $X(\xi)$ en un point



2.2 Enthalpie standard de réaction

2.2.1 Définitions

Soit H , l'enthalpie d'un système fermé en réaction chimique selon une équation-bilan donnée et ξ l'avancement de la réaction correspondant. H est une grandeur extensive, on peut donc lui appliquer la relation (5).

Définition :

L'**enthalpie de réaction** $\Delta_r H$ est la dérivée partielle de H par rapport à ξ , T et P étant bloquées :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i}(T, P, \xi) \quad (8)$$

Avec :	$\Delta_r H$	=	Enthalpie de réaction en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	H	=	Enthalpie du système en J
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$H_{m,i}$	=	Enthalpie molaire partielle en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Définition :

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ caractérise un système dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de T. En appliquant (6), on obtient :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ(T)}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T) \quad (9)$$

Avec :	$\Delta_r H^\circ$	=	Enthalpie standard de réaction en J.mol ⁻¹
	T	=	Température du système en K
	H [°]	=	Enthalpie du système standard en J
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$H_{m,i}^\circ$	=	Enthalpie molaire standard en J.mol ⁻¹

Pour les gaz, assimilés à des gaz parfaits, l'enthalpie ne dépend que de la température, il en va de même pour l'enthalpie de réaction. Cette relation s'applique avec une bonne approximation aux phases condensées :

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^\circ(T)$$

On a alors la variation d'enthalpie qui est une fonction affine de l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} \approx \Delta_r H^\circ(T) \cdot (\xi_2 - \xi_1)$$

2.2.2 Capacité thermique de réaction sous pression constante

En appliquant (5), on obtient :

$$\Delta_r C_p(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial C_p(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}(T, P, \xi) \quad (10)$$

Avec :	$\Delta_r C_p$	=	Capacité thermique de réaction sous pression constante en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	C_p	=	Capacité thermique du système sous pression constante en J.K ⁻¹
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$C_{p,m,i}$	=	Capacité thermique molaire partielle en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

Or, les capacités molaires dépendent essentiellement de T, on peut donc assimiler la capacité thermique de réaction à la **capacité thermique standard de réaction** :

$$\Delta_r C_p(T, P, \xi) \approx \Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ(T) \quad (11)$$

Avec :	$\Delta_r C_p$	=	Capacité thermique de réaction sous pression constante en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
	$\Delta_r C_p^\circ$	=	Capacité thermique standard de réaction en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$C_{p,m,i}^\circ$	=	Capacité thermique molaire standard en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ (ou $C_{p,i}^\circ$)

2.2.3 Lors d'un changement d'état

Les différentes enthalpies molaires standard de changement d'état ne dépendent que de la température. On retrouve dans les tables thermodynamiques les enthalpies molaires standard relative à :

- la fusion :

$$S \rightleftharpoons L \Rightarrow \Delta_{fus} H^0 = L_{m,fus}^0 = H_{m,l}^0 - H_{m,s}^0$$

- la vaporisation :

$$L \rightleftharpoons V \Rightarrow \Delta_{vap} H^0 = L_{m,vap}^0 = H_{m,v}^0 - H_{m,l}^0$$

- la sublimation :

$$S \rightleftharpoons V \Rightarrow \Delta_{sub} H^0 = L_{m,sub}^0 = H_{m,v}^0 - H_{m,s}^0$$

2.2.4 Influence de la température

On dérive (9) par rapport à T :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i H_{m,i}^0(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_{m,i}^0(T)}{dT}$$

Par définition :

$$\frac{dH_{m,i}^0(T)}{dT} = C_{P,m,i}^0(T)$$

On obtient donc la **loi de Kirchoff** :

La dérivée, par rapport à la température, de l'enthalpie standard de réaction est égale à la capacité thermique standard de réaction sous pression constante :

$$\left(\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT}\right)_P = \Delta_r C_P^0(T) \quad (12)$$

Avec :	$\Delta_r H^0$	=	Enthalpie standard de réaction en J.mol ⁻¹
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	$\Delta_r C_P^0$	=	Capacité thermique standard de réaction en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction à la température T₂, connaissant celle à la température T₁, il suffit donc d'intégrer (12).

Lors d'un changement d'état, le tracé de l'enthalpie standard de réaction en fonction de la température subit une discontinuité à la température du changement d'état.

2.3 Entropie standard de réaction

2.3.1 Définitions

Soit S , l'entropie d'un système fermé en réaction chimique selon une équation-bilan donnée et ξ l'avancement de la réaction correspondant. S est une grandeur extensive, on peut donc lui appliquer la relation (5).

Définition :

L'**entropie de réaction** $\Delta_r S$ est la dérivée partielle de S par rapport à ξ , T et P étant bloquées :

$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial S(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}(T, P, \xi) \quad (13)$$

Avec :	$\Delta_r S$	=	Entropie de réaction en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	S	=	Entropie du système en $J \cdot K^{-1}$
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$S_{m,i}$	=	Entropie molaire partielle en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Définition :

L'**entropie standard de réaction** $\Delta_r S^\circ$ caractérise un système dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de T . En appliquant (6), on obtient la **loi de Hess** :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left(\frac{\partial S^\circ(T)}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T) \quad (14)$$

Avec :	$\Delta_r S^\circ$	=	Entropie standard de réaction en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
	T	=	Température du système en K
	S°	=	Entropie du système standard en $J \cdot K^{-1}$
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$S_{m,i}^\circ$	=	Entropie molaire standard en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ (ou S°_i)

2.3.2 Entropie molaire standard

L'entropie molaire standard est l'entropie molaire de la substance dans son état standard. D'après le troisième principe de la thermodynamique (ou principe de Nernst), l'entropie du corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$). On a donc aussi en particulier :

$$S_m^\circ(0K) = 0$$

On se sert de cette référence pour bâtir des tables d'entropies molaires standard à $T = 25^\circ\text{C}$ sous $P = 1 \text{ bar}$ entre autre.

Exemples :

- Carbone à 25°C sous 1 bar : son état stable est le graphite.

$$S_m^0(298K) = S_m^0(0K) + \int_0^{298} C_{P,m}^0 \frac{dT}{T} = \int_0^{298} C_{P,m}^0 \frac{dT}{T}$$

2.3.3 Lors d'un changement d'état

Les différentes entropies molaires standard de changement d'état ne dépendent que de la température. On retrouve dans les tables thermodynamiques les entropies molaires standard relative à :

- la fusion :

$$S \rightleftharpoons L \Rightarrow S_m^0 = \frac{L_{m,fus}^0}{T}$$

- la vaporisation :

$$L \rightleftharpoons V \Rightarrow S_m^0 = \frac{L_{m,vap}^0}{T}$$

- la sublimation :

$$S \rightleftharpoons V \Rightarrow S_m^0 = \frac{L_{m,sub}^0}{T}$$

Exemple :

- Eau à 25°C sous 1 bar : son état stable est liquide.

$$S_m^0(298K) = \int_0^{273} C_{P,m(glacé)}^0 \frac{dT}{T} + \frac{L_{m(fusion)}^0}{273} + \int_{273}^{298} C_{P,m(eau)}^0 \frac{dT}{T}$$

- Dioxygène à 25°C sous 1 bar : son état stable est gazeux.

$$S_m^0(298K) = \int_0^{T_1} C_1^0 \frac{dT}{T} + \frac{L_{m_1}}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_2^0 \frac{dT}{T} + \frac{L_{m_2}}{T_2} + \int_{T_2}^{298} C_3^0 \frac{dT}{T}$$

Avec : C_1^0, C_2^0, C_3^0 les capacités thermiques molaires isobares de l'O₂ solide, liquide et gaz

T_1, L_{M1} les températures et enthalpie molaire de fusion

T_2, L_{M2} les températures et enthalpie molaire de vaporisation

2.3.4 Influence de la température

On dérive (14) par rapport à T :

$$\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dS_{m,i}^0(T)}{dT}$$

Par définition :

$$\frac{dS_{m,i}^0(T)}{dT} = \frac{C_{P,m,i}^0(T)}{T}$$

D'où :

$$\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{C_{P,m,i}^0(T)}{T}$$

On obtient donc la **loi de Kirchoff** :

La dérivée, par rapport à la température, de l'entropie standard de réaction est égale à la capacité thermique standard de réaction sous pression constante divisée par la température :

$$\left(\frac{d\Delta_r S^0(T)}{dT} \right)_P = \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} \quad (15)$$

Avec :	$\Delta_r S^0$	=	Entropie standard de réaction en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	$\Delta_r C_p^0$	=	Capacité thermique standard de réaction en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Pour calculer l'entropie standard d'une réaction à la température T_2 , connaissant celle à la température T_1 , il suffit donc d'intégrer (15).

Lors d'un changement d'état, le tracé de l'entropie standard de réaction en fonction de la température subit une discontinuité à la température du changement d'état.

2.4 Enthalpie libre standard de réaction

2.4.1 Définitions

Soit G, l'enthalpie libre d'un système fermé en réaction chimique selon une équation-bilan donnée et ξ l'avancement de la réaction correspondant. G est une grandeur extensive, on peut donc lui appliquer la relation (5).

Définition :

L'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ est la dérivée partielle de G par rapport à ξ , T et P étant bloquées :

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i G_{m,i}(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \xi) \quad (16)$$

Avec :	$\Delta_r G$	=	Enthalpie libre de réaction en $J \cdot mol^{-1}$
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	G	=	Enthalpie libre du système en J
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	$G_{m,i}$	=	Enthalpie libre molaire partielle en $J \cdot mol^{-1}$
	μ_i	=	Potentiel chimique en $J \cdot mol^{-1}$

Définition :

L'**enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ$ caractérise un système dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de T. En appliquant (6), on obtient :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \left(\frac{\partial G^\circ(T)}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad (17)$$

Avec :	$\Delta_r G^\circ$	=	Enthalpie libre standard de réaction en J.mol ⁻¹
	T	=	Température du système en K
	G°	=	Enthalpie libre du système standard en J
	ξ	=	Avancement de réaction en mol
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	μ_i°	=	Potentiel chimique standard en J.mol ⁻¹

2.4.2 Influence de la température

On dérive (17) par rapport à T :

$$\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d\mu_i^\circ(T)}{dT}$$

Par définition :

$$\frac{d\mu_i^\circ(T)}{dT} = -S_{m,i}^\circ(T)$$

On obtient donc :

La dérivée, par rapport à la température, de l'enthalpie libre standard de réaction est égale à l'opposé de l'entropie standard de réaction :

$$\left(\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} \right)_P = -\Delta_r S^\circ(T) \quad (18)$$

Avec :	$\Delta_r G^\circ$	=	Enthalpie libre standard de réaction en J.mol ⁻¹
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	$\Delta_r S^\circ$	=	Entropie standard de réaction en J. K ⁻¹ .mol ⁻¹

2.5 Relations entre grandeurs standard de réaction

Par définition :

$$G^\circ = H^\circ - T.S^\circ$$

En dérivant par rapport à l'avancement, à T et P constantes :

$$\left(\frac{dG^\circ}{d\xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{dH^\circ}{d\xi} \right)_{T,P} - \left(\frac{dT S^\circ}{d\xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{dH^\circ}{d\xi} \right)_{T,P} - T \left(\frac{dS^\circ}{d\xi} \right)_{T,P}$$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T) \quad (19)$$

Avec :	$\Delta_r G^0$	=	Enthalpie libre standard de réaction en J.mol ⁻¹
	$\Delta_r H^0$	=	Enthalpie standard de réaction en J.mol ⁻¹
	T	=	Température du système en K
	$\Delta_r S^0$	=	Entropie standard de réaction en J. K ⁻¹ .mol ⁻¹

On a la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G^0}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = - \frac{H^0}{T^2}$$

En dérivant par rapport à l'avancement, à T et P constantes :

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \left(\frac{G^0}{T} \right)}{\partial T} \right) \right)_{P, \xi} = \left(\frac{\partial \left(- \frac{H^0}{T^2} \right)}{\partial \xi} \right)_{P, T}$$

Ou encore :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\left(\frac{\partial \left(\frac{G^0}{T} \right)}{\partial \xi} \right)_{P, T}}{T} \right) \right)_{P, \xi} = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \left(H^0 \right)}{\partial \xi} \right)_{P, T}$$

On obtient la **relation de Gibbs-Helmholtz** pour les grandeurs standards de réaction :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} \quad (20)$$

Avec :	$\Delta_r G^0$	=	Enthalpie libre standard de réaction en J.mol ⁻¹
	T	=	Température du système en K
	$\Delta_r H^0$	=	Enthalpie standard de réaction en J.mol ⁻¹

2.6 Grandeurs standards de formation

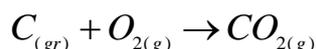
2.6.1 Réaction standard de formation

Définition :

La **réaction standard de formation** d'une espèce chimique, à une température T et dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T.

Exemples :

- Réaction standard de formation du dioxyde de carbone à T:



- Réaction standard de formation de l'hydroxyde de fer (II) à T:



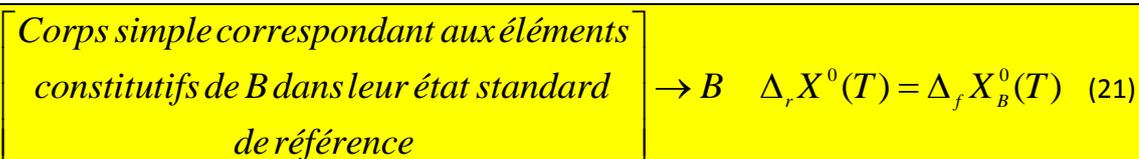
- Réaction standard de formation de l'oxyde d'aluminium en fonction de la température :



2.6.2 Définition d'une grandeur standard de formation

Définition :

La grandeur standard de formation $\Delta_f X^{\circ}$ d'une substance B est celle de la réaction standard de formation de cette espèce à la température considérée :



Avec : $\Delta_r X^{\circ}$ = Grandeur standard de réaction
 $\Delta_f X^{\circ}$ = Grandeur standard de formation

On définit ainsi :

- l'enthalpie standard de formation de B : $\Delta_f H_B^{\circ}(T)$
- l'entropie standard de formation de B : $\Delta_f S_B^{\circ}(T)$
- l'enthalpie libre standard de formation de B : $\Delta_f G_B^{\circ}(T)$

Les grandeurs standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence sont nulles à toute température.

2.6.3 Détermination des grandeurs standards de formation

2.6.3.1 Enthalpie standard de formation

Les enthalpies standard de formation se déduisent des mesures de chaleurs de réaction, soit directement, lorsque la réaction standard de formation peut être réalisée, soit indirectement, lorsque ce n'est pas le cas. Les tables de données thermodynamiques fournissent généralement $\Delta_f H^\circ$ à 298 K.

Attention : ne pas confondre l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ avec l'enthalpie molaire standard H°_m .

2.6.3.2 Entropie standard de formation

Les entropies molaires standard sont connues de manière absolue, l'entropie standard de formation s'en déduit directement :

$$\Delta_f S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T) \quad (22)$$

Avec :	$\Delta_f S^\circ$	=	Entropie standard de formation en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
	ν_i	=	Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
	S_i°	=	Entropie molaire standard en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

2.6.3.3 Enthalpie libre standard de formation

Elles se calculent à partir de $\Delta_f H^\circ(T)$ et $\Delta_f S^\circ(T)$ à l'aide de la relation :

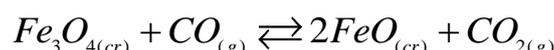
$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T) - T \Delta_f S^\circ(T) \quad (23)$$

Avec :	$\Delta_f G^\circ$	=	Enthalpie libre standard de formation en $J \cdot mol^{-1}$
	$\Delta_f H^\circ$	=	Enthalpie standard de formation en $J \cdot mol^{-1}$
	T	=	Température du système en K
	$\Delta_f S^\circ$	=	Entropie standard de formation en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

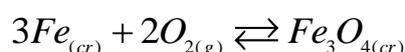
2.6.4 Grandeurs de réaction et grandeurs de formation

Exemple :

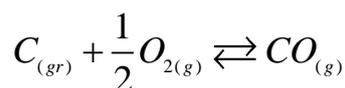
Soit la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III), Fe_2O_3 , en oxyde de fer (II), FeO, par le monoxyde de carbone CO. On cherche à déterminer son enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1$. Son équation-bilan s'écrit :



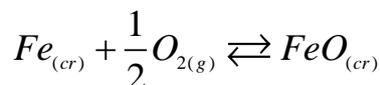
Ecrivons les équations-bilans des réactions standards de formation des réactifs et des produits participant à la réaction à 298 K :



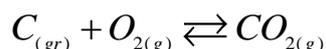
avec : $\Delta_f H^\circ(Fe_2O_3) = -1118,8 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$



avec : $\Delta_f H^\circ(CO) = -110,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$



avec : $\Delta_f H^\circ(FeO) = -272,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$



avec : $\Delta_f H^\circ(CO_2) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'enthalpie étant une fonction extensive, on obtient :

$$\Delta_r H_1^0 = 3\Delta_f H^0(FeO) + \Delta_f H^0(CO_2) - \Delta_f H^0(Fe_3O_4) - \Delta_f H^0(CO) = 19,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de toute réaction est égale à la somme des enthalpies standards de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stœchiométrique algébrique correspondant. Cette relation est aussi connue sous le nom de première loi de Hess :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T) \quad (24)$$

Avec : $\Delta_r H^\circ$ = Enthalpie standard de réaction en J.mol^{-1}
 ν_i = Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
 $\Delta_f H^\circ$ = Enthalpie standard de formation en J.mol^{-1}

De la même manière, l'enthalpie libre de réaction peut être déterminée à partir de :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T) \quad (25)$$

Avec : $\Delta_r G^\circ$ = Enthalpie libre standard de réaction en J.mol^{-1}
 ν_i = Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
 $\Delta_f G^\circ$ = Enthalpie libre standard de formation en J.mol^{-1}

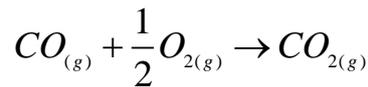
Pour l'entropie, les entropies molaires standard sont connues de manière absolue, on préfère utiliser directement la loi de Hess :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_i^0(T) \quad (26)$$

Avec : $\Delta_r S^\circ$ = Entropie standard de réaction en $\text{J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 ν_i = Coefficient stœchiométrique algébrique (sans dimension)
 S_i° = Entropie molaire standard en $\text{J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exemple :

- réaction de formation du dioxyde de carbone

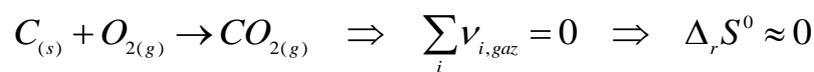


Son entropie standard de réaction s'écrit alors :

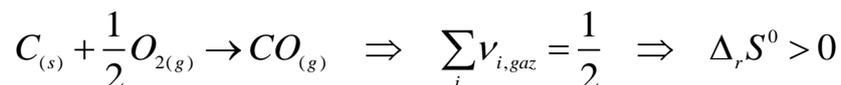
$$\Delta_r S^0 = S_m^0(CO_2) - S_m^0(CO) - \frac{1}{2}S_m^0(O_2)$$

Le sens physique de l'entropie nous permet de prévoir le signe, et même l'ordre de grandeur, de l'entropie standard d'une réaction :

- lorsque la somme des nombres stœchiométriques algébriques des espèces gazeuses est nulle ($\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$), le « désordre » du système varie peu. Par exemple :



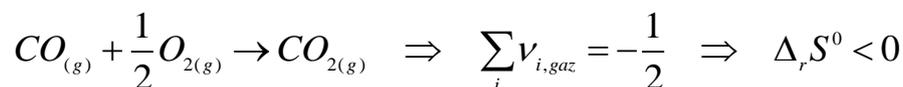
- lorsque $\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$, le « désordre » augmente. Par exemple :



L'entropie molaire d'un gaz est de l'ordre de $200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, on peut donc ici prévoir que :

$$\Delta_r S^0 \approx 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

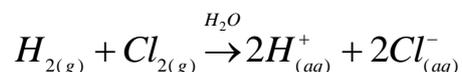
-lorsque $\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$, le « désordre » diminue. Par exemple :



2.6.5 Grandeur de formation des ions en solution aqueuse

A partir des corps simples, la formation d'ions en solution aqueuse donne simultanément des cations et des anions.

Exemple :



$$\Delta_r X^0 = 2\Delta_f X^0(H_{(aq)}^+) + 2\Delta_f X^0(Cl_{(aq)}^-) - \Delta_f X^0(H_{2(g)}) - \Delta_f X^0(Cl_{2(g)})$$

Or, à toute température, on a pour les corps pur dans leur état standard :

$$\Delta_f X^0(H_{2(g)}) = \Delta_f X^0(Cl_{2(g)}) = 0$$

D'où :

$$\Delta_r X^0 = 2\Delta_f X^0(H_{(aq)}^+) + 2\Delta_f X^0(Cl_{(aq)}^-)$$

Expérimentalement, on sait déterminer $\Delta_r X^\circ$, mais il faut fixer une convention pour pouvoir déterminer les grandeurs de formation d'un ion. Cette convention concerne l'ion $H^+_{(aq)}$.

Par convention, à toute température :

$$\Delta_f H^0(H^+_{(aq)}) = 0$$

$$\Delta_f G^0(H^+_{(aq)}) = 0$$

$$S^0(H^+_{(aq)}) = 0$$

$$C_P^0(H^+_{(aq)}) = 0$$

(27)

Avec :	$\Delta_f H^\circ$	=	Enthalpie standard de formation en $J.mol^{-1}$
	$\Delta_f G^\circ$	=	Enthalpie libre standard de formation en $J.mol^{-1}$
	S°	=	Entropie molaire standard en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
	C_p°	=	Capacité thermique molaire standard en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

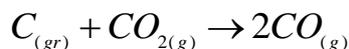
A retenir et savoir faire :

- Connaître la définition d'une grandeur standard, d'une grandeur standard de réaction et de formation
- Savoir calculer les grandeurs de réaction à partir des grandeurs de formation
- Savoir calculer les variations des grandeurs standards de réactions avec la température et lors d'un changement d'état
- Savoir faire le lien entre le signe de l'entropie standard de r »action et la somme des nombre stœchiométriques algébriques des espèces gazeuses.
- Connaître les relations entre les différents grandeurs standards de réaction

2.7 Exercices d'application

2.7.1 Exercice 1

Déterminer l'enthalpie de réaction à 1000°C pour la réaction d'équation-bilan :



sachant que pour cette réaction :

$$\Delta_r H^0(298K) = 172,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Données : valeurs des $C_{p,m}^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

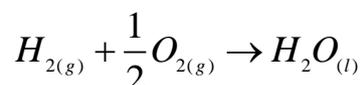
$$CO_{(g)} : 29,31 + 3,07.10^{-3}T$$

$$C_{(gr)} : 11,29 + 10,87.10^{-3}T$$

$$CO_{2(g)} : 44,22 + 8,79.10^{-3}T$$

2.7.2 Exercice 2

On considère la réaction d'équation-bilan :



Déterminer l'entropie standard de cette réaction :

a) à 25°C

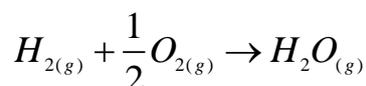
b) à 80°C

Données : à 25°C (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Entropie molaire standard S_m°	205,0	130,6	69,9
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$	$30,0 + 4,2.10^{-3}T$	$27,3 + 3,3.10^{-3}T$	75,3

2.7.3 Exercice 3

On considère la réaction d'équation-bilan :



$$\Delta_r H^0(298K) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction :

a) à 298K

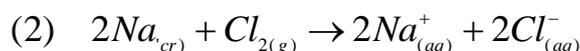
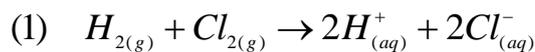
b) à 1000K (en utilisant trois méthodes différentes)

Données : à 25°C (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
Entropie molaire standard S_m°	205,0	130,6	188,7
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$	31,2	28,3	33,6

2.7.4 Exercice 4

Soit les deux réactions d'équations-bilans :



Avec, à 298K :

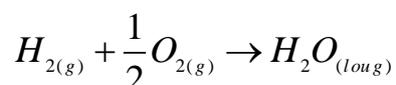
$$\Delta_r H_1^0(298K) = -334,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^0(298K) = -814,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En déduire l'enthalpie standard de formation des ions chlorure et sodium.

2.7.5 Discontinuité de $\Delta_r H^0(T)$ lors d'un changement d'état

On étudie la synthèse de l'eau selon l'équation-bilan :



On donne un extrait des tables à 25°C :

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$	0	0	-285,2
Capacité thermique molaire standard $C_{P,m}^0$	28,8	29,4	75,3

a) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 25°C

b) Exprimer l'enthalpie standard de réaction pour toute température inférieure à 100°C.

c) A 100°C, l'eau se vaporise : $\Delta_{vap} H^0 = 43,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Déterminer l'enthalpie standard de réaction pour une température comprise entre 100°C et 200°C sachant que :

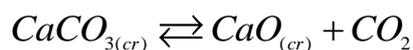
$$C_{P,m}^0(H_2O_{(g)}) = 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

d) Tracer le graphe $\Delta_r H^0 = f(T)$ pour $T \in [25^\circ\text{C}, 200^\circ\text{C}]$

2.8 Exercices

2.8.1 Du calcaire à la chaux vive

Le calcaire est principalement constitué de carbonate de calcium $CaCO_3$; par chauffage, il conduit à l'oxyde de calcium ou chaux vive CaO selon l'équation-bilan :



1) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$, l'entropie standard $\Delta_r S^0$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de réaction à 298 K.

2) Donner les expressions de ces mêmes grandeurs en fonction de la température.

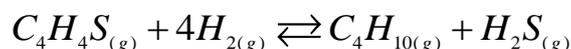
3) On appelle température d'inversion, la température T_i pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$. Déterminer la température d'inversion de cette réaction.

Données à 298 K :

	CO _{2(g)}	CaO _(cr)	CaCO _{3(cr)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-394	-634	-1207
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	214	40	90
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	46	48	111

2.8.2 Changement d'état du thiophène

- 1) Justifier le fait que, dans le tableau de données, $\Delta_f H^\circ(H_2) = 0$ et $\Delta_f G^\circ(H_2) = 0$.
- 2) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_f H^\circ$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_f G^\circ$ de réaction pour la vaporisation d'une mole de thiophène C₄H₄S à 298 K.
- 3) Calculer la pression de vapeur saturante au-dessus du thiophène liquide à 298 K en utilisant les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et gazeux.
- 4) Calculer l'entropie absolue du thiophène gaz à 298 K.
- 5) L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisée par hydrodésulfuration selon la réaction d'équation-bilan :



Déterminer, pour cette réaction, $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ et $\Delta_f S^\circ$ à 298 K.

Données à 298 K :

	Thiophène _(g)	Thiophène _(l)	Butane _(g)	Dihydrogène _(g)	Sulfure d'hydrogène _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	117	80	-127	0	-21
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-	180	310	130	-
$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	123	120	-14	0	-32