



### c- Variables de composition :

→ fraction molaire de  $A_i$  :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad \sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

Ce qui a un sens en général c'est la fraction molaire d'un constituant dans une phase donnée : par ex la fraction molaire d'un gaz dans une phase gazeuse .

→ Concentration molaire ou molarité :

Cette grandeur est en général utilisée pour un soluté en solution

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad [c_i] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{l'unité usuellement utilisée est } \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

→ Pression partielle  $P_i$  d'un constituant  $A_i$  gazeux parfait :

Elle est définie comme la pression qu'aurait le gaz  $A_i$  s'il occupé seul tout le volume  $V$  .

$$P_i V = n_i R T \quad \text{or si } P \text{ est la pression totale } P V = n_{\text{ig}} R T \quad n_{\text{ig}} \text{ étant le nombre de mole total gazeuse d'où } P_i = x_{\text{ig}} P \text{ avec } x_{\text{ig}} = \frac{n_i}{n_{\text{ig}}} \text{ fraction molaire de } A_i \text{ dans la phase gazeuse}$$

$$[P_i] = \text{Pa} \quad \text{on utilise également souvent le bar , } 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

**Attention : lorsqu'on calcule une pression à partir de l'équation d'état, toutes les grandeurs doivent être exprimées en unité SI : volume en  $\text{m}^3$ , température en K, la pression est alors obtenue en Pa .**

## 2- Grandeurs molaires- Grandeurs molaires partielles :

### a- Grandeurs molaires :

On considère un corps pur . Soit  $n$  le nombre de mole de ce corps pur .

Soit  $Z$  une grandeur extensive . La grandeur molaire ( intensive )  $Z_m$  associée à  $Z$  est définie par

$$Z_m = \left( \frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P} \quad \text{D'où à T,P donnés, } Z(T,P) = n Z_m(T,P)$$

ex : volume molaire d'un gaz parfait  $V_m = \frac{RT}{P}$

### b- Grandeur molaire partielle :

On considère un mélange de plusieurs constituants  $A_i$  de nombre de mol  $n_i$  .

Soit  $Z(T, P, n_i)$  une grandeur extensive .

La grandeur molaire partielle  $z_i(T, P, n_i)$  associée à la grandeur  $Z$  est telle que

$$z_i(T, P, n_i) = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j \neq n_i} \quad (\text{grandeur intensive})$$

En général la grandeur molaire d'un constituant est différent de la grandeur molaire partielle de ce même constituant dans un mélange car dans un mélange, il existe des interactions entre les différents constituants  $Z_{mi} \neq z_i$  .

**Mélange idéal** : un mélange idéal est tel que les différents constituants de ce dernier se comportent comme s'ils étaient seuls dans ce cas il y a, pour chaque constituant égalité entre les grandeurs molaires et les grandeurs molaires partielles  $Z_{mi} = z_i$  .

### c- Relation d'Euler :

Les grandeurs considérées étant de degré un par rapport aux nombres de mole des différents constituants ,

on montre que :  $Z(T, P, n_i) = \sum_i n_i z_i$

Pour un mélange idéal  $Z(T, P, n_i) = \sum_i n_i Z_{mi}$

### 3- Etat standard :

→ Etat standard d'un composé physico-chimique à la température T est un état particulier choisi conventionnellement .

Il correspond à l'état du constituant pur, pris dans le même état physique, à la même température T, sous la pression standard  $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$  .

Les grandeurs relatives à un état standard sont notées avec un exposant  $^\circ$  .

→ Constituant gazeux : pur ou dans un mélange

Soit un constituant gazeux à la température T, l'état standard de ce constituant est le gaz parfait associé à la température T sous la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  .

Rem : cet état physique peut-être réel ou hypothétique, par exemple l'eau ne peut exister à l'état gazeux sous 1 bar et à 298 K et pourtant on peut définir l'état standard de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  à 298 K .

→ Constituant en phase condensée ( solide ou liquide ) ou solvant à la température T :

L'état correspond au constituant pur sous  $P = 1 \text{ bar}$ , à la température T sous le même état physique que dans le mélange .

→ Soluté en solution :

Etat hypothétique) du soluté à  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , à la concentration volumique  $c^\circ = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  .

→ Etat standard de référence d'un élément à T :

C'est l'état standard du corps simple ( un seul élément chimique ) le plus stable à la température T .

Pour les éléments H, N, O et Cl l'état standard de référence est le gaz parfait diatomique à toute température .

Pour le carbone, c'est le carbone graphite à toute température .

Pour les gaz nobles c'est la gaz parfait monoatomique .

Pour un solide l'état standard peut varier avec la température : ex pour l'étain pour  $\theta < 12^\circ \text{C}$  c'est  $\text{Sn}_{(\alpha)}$  pour  $\theta > 12^\circ \text{C}$  c'est  $\text{Sn}_{(\beta)}$  .

## II Enthalpie standard de réaction :

### 1- Grandeur de réaction :

Pour une réaction  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  alors

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^c z_i dn_i$$

$$\text{Or } d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \text{ d'où } dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \sum_{i=1}^c \nu_i z_i \right) d\xi$$

Par définition la grandeur de réaction  $\Delta_r Z$  associée à la fonction Z vaut

$$\Delta_r Z = \left( \frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i z_i$$

$\Delta_r Z(T, P, \xi)$  permet de déterminer, l'influence sur Z, de l'avancement de la réaction .

Lorsque tous les constituants sont dans leur état standard à la température T, la grandeur de réaction est

appelée grandeur standard de réaction

$$\Delta_r Z^\circ(T) = \sum_i \nu_i Z_{mi}^\circ(T)$$

$Z_{mi}^\circ(T)$  étant la grandeur molaire standard de  $A_i$  à la température T .

### 2- Enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ(T)$$

$H_{mi}^\circ(T)$  étant l'enthalpie molaire standard de  $A_i$  à T .

$$[\Delta_r H^\circ(T)] = \text{J.mol}^{-1}$$

### Remarque :

1- L'enthalpie standard de réaction dépend de la température mais conformément au programme nous nous placerons dans le cadre de l'approximation d'Ellingham qui considère, qu'en l'absence de changement d'état,  $\Delta_r H^\circ$  est indépendante de T .

2- Dans les tables thermodynamiques, on ne dispose pas toujours des enthalpies molaires standards, le calcul des enthalpies standard de réaction se fait en général à partir des enthalpies de formation .

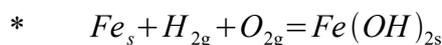
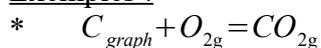
3- Attention ne pas confondre variation d'enthalpie notée en général  $\Delta H$  et enthalpie de réaction notée  $\Delta_r H^\circ$  .

### **3- Grandeur standard de formation :**

#### a- Réaction standard de formation:

**La réaction standard de formation d'une espèce chimique à T , dans un état physique donné, est la réaction de formation de cette espèce (avec un coefficient stoechiométrique 1 ) à partir des corps simples correspondant aux éléments qui la constituent ,chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T .**

#### Exemples :



La donnée de la température T est importante lorsque l'état standard de référence dépend de celle-ci

#### Exemple :

L'aluminium fond à 660°C et bout à 2467 °C , le réaction de formation de  $Al_2O_3(s)$  dépend de la température considérée .



#### b- Grandeur standard de formation :

**La grandeur de formation  $\Delta_f Z^\circ$  d'une substance B est celle de la réaction standard de formation de cette espèce à la température considérée .**

On définit :

- l'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ(T)$  .
- L'entropie standard de formation  $\Delta_f S^\circ(T)$  .
- L'enthalpie libre standard de formation  $\Delta_f G^\circ(T)$  .

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

Ex :  $\Delta_f Z^\circ(O_{2(g)}) = 0$      $\Delta_f Z^\circ(Cs) = 0$      $\Delta_f Z^\circ(C_{diamant})$  différent de 0

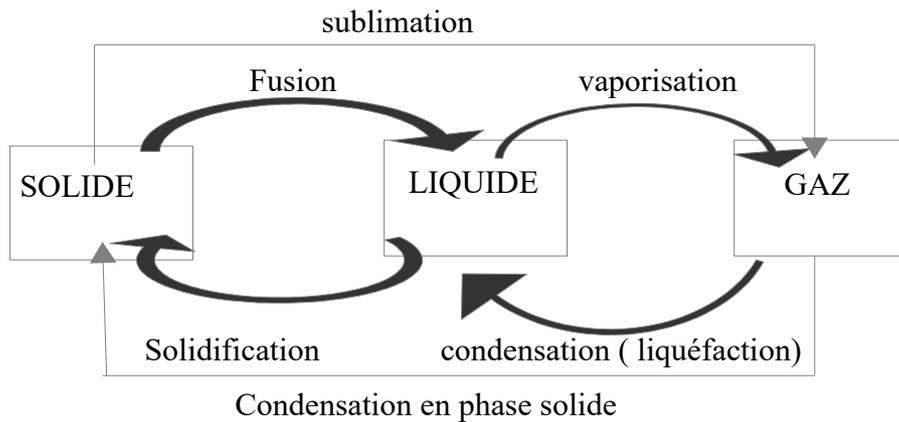
Par convention toutes les grandeurs relatives à  $H^+_{aq}$  sont nulles à toute température .

#### c- Loi de Hess :

H étant une fonction d'état, on peut passer par des cycles afin de calculer les grandeurs de réaction .

#### Exemple :

#### 4- Enthalpie standard de changement d'état :



Soit l'équilibre de transition de phase du corps pur A de la phase  $\phi_1$  à la phase  $\phi_2$

$A_{(\phi_1)} = A_{(\phi_2)}$  on définit l'enthalpie molaire standard de transition de phase de A (ou chaleur latente molaire de transition de phase) par :  $\Delta_{trans} H^\circ(T) = L_{12}^\circ(T) = H_{m,2}^\circ(T) - H_{m,1}^\circ(T)$ . Elle correspond à l'énergie thermique qu'il faut fournir à une mole de corps pur pour le faire passer réversiblement de la phase  $\phi_1$  à la phase  $\phi_2$  à (T,P) constantes.

Dans les tables thermodynamiques figurent les enthalpies standard de vaporisation  $\Delta_{vap} H^\circ(T)$ , de fusion  $\Delta_{fus} H^\circ(T)$  et de sublimation  $\Delta_{subli} H^\circ(T)$ , ces grandeurs sont strictement positives.

### III- Effets thermiques mis en jeu dans une transformation monobare :

#### 1- Rappels :

$$\Delta U = W + Q \quad H = U + PV$$

La transformation étant monobare  $W = -P_{ext} \Delta V$  en l'absence de travail utile échangé avec l'extérieur d'où  $\Delta H = \Delta U + P_{ext} \Delta V$  soit  $\Delta H = Q_p$

De plus on a vu que  $\frac{dH_m^\circ}{dT} = C_{p,m}$  capacité thermique molaire standard à pression constante.

#### 2- Transformation chimique en réacteur monobare et isotherme :

A T et P fixées, si le système est dans son état standard  $dH = \Delta_r H^\circ(T) d\xi$  d'où

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ(T) \xi = Q_p$$

Le signe de  $\Delta_r H^\circ$  décrit les échanges thermiques entre le réacteur et le milieu extérieur à (T,P) constantes

Pour une réaction écrite dans un sens donné :

→ Si  $\Delta_r H^\circ(T) > 0$  le réacteur reçoit de l'énergie thermique de l'extérieur si la réaction se déroule dans le sens direct : la réaction est dite endothermique (dans le sens direct).

→ Si  $\Delta_r H^\circ(T) < 0$  le réacteur fournit de l'énergie thermique à l'extérieur si la réaction se déroule dans le sens direct : la réaction est dite exothermique (dans le sens direct).

→ Si  $\Delta_r H^\circ(T) = 0$  la réaction est dite athermique.

Remarque: on montre que pour la plupart des systèmes, si les constituants ne sont pas dans leur état standard  $\Delta H \approx \Delta_r H^\circ(T) \xi$

#### 3- Variation de température en réacteur adiabatique isobare .

##### a- Position du problème :

$$Q_p = 0, \text{ en l'absence de travail utile } \Delta H = 0$$

L'absence de transfert thermique avec l'extérieur empêche tout équilibre thermique avec l'extérieur .  
Dans le cas d'une réaction exothermique, le transfert thermique fourni par la réaction est absorbé par les constituants ( réactifs restants et produits ) qui voient leur température augmenter .  
Les réactions de combustion ou d'explosion sont très rapides, on peut faire, en première approximation, l'hypothèse que les transferts thermiques avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire, on peut faire l'hypothèse d'une transformation adiabatique ; la température finale obtenue est appelée température de flamme, cette température correspond à la température maximale pouvant être atteinte par les constituants du système .

b- Schéma de principe pour le calcul de la température finale :

#### **IV Entropie de réaction :**

1- Entropie molaire standard absolue :

A  $T = 0K$ , l'entropie de tout système est minimale ( absence de désordre ), on choisit cet état comme origine de l'entropie .

On définit l'entropie molaire standard absolue  $S_m^\circ(T)$  d'un corps pur comme étant l'entropie d'une mole de corps pur dans son état standard .

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

Dans les tables thermodynamiques, on trouve les valeurs des entropie molaires standard à 298 K

$$[S_m^\circ]=J.K^{-1}.mol^{-1}$$

L'entropie est une fonction croissante du désordre du système ( c'est à dire du nombre d'états microscopiques accessibles ) .

Pour une même espèce chimique, le désordre est plus important dans la phase liquide que dans la phase solide ; de même le désordre est beaucoup plus important dans un gaz que dans une phase condensée .

$$S_m^\circ(gaz) \gg S_m^\circ(liq) \gg S_m^\circ(solide)$$

Ordres de grandeurs :

	solide	liquide	gaz
$S_m^\circ ( J.K^{-1}.mol^{-1} )$	5 à 80	80 à 130	150 à 250

## 2- Entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left( \frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T) \quad S_{m,i}^\circ(T) \text{ étant l'entropie molaire standard du}$$

constituant  $A_i$  à la température T .

$$[\Delta_r S^\circ]=J.K^{-1}.mol^{-1}$$

On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham . En l'absence de température, l'entropie standard de réaction sera supposée, en l'absence de changement d'état, indépendante de la température T .

Si  $\Delta_r S^\circ > 0$  il y a augmentation du désordre lorsque la réaction se déroule dans le sens direct .

Si  $\Delta_r S^\circ < 0$  il y a diminution du désordre lorsque la réaction se déroule dans le sens direct .

Par exemple, pour un système comportant une phase gazeuse parfaite:

$$\rightarrow \text{si } \Delta_r \nu_g = \sum_{i,g} \nu_{i,g} > 0 \text{ alors } \Delta_r S^\circ > 0$$

$$\rightarrow \text{si } \Delta_r \nu_g = \sum_{i,g} \nu_{i,g} < 0 \text{ alors } \Delta_r S^\circ < 0$$

Si une réaction est combinaison linéaire de deux autres réactions, il existe la même combinaison entre les entropies molaires standards de réaction .

$$(3) = \alpha(1) + \beta(2) \text{ alors } \Delta_r S^\circ_3 = \alpha \Delta_r S^\circ_1 + \beta \Delta_r S^\circ_2$$

## 3- Entropie molaire standard de changement d'état :

Soit l'équilibre de transition de phase du corps pur A de la phase  $\phi_1$  à la phase  $\phi_2$

$A_{(\phi_1)} = A_{(\phi_2)}$  le changement d'état est réversible et se déroule à température et pression constantes d'où

$$\Delta_{trans} S^\circ = \frac{\Delta_{trans} H^\circ}{T_{Trans}} = \frac{L^\circ_{12}}{T_{trans}}$$

$$\Delta_{fus} S^\circ(T_{fus}) = \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}} > 0 \text{ augmentation du désordre lors de la fusion}$$

$$\Delta_{vap} S^\circ(T_{vap}) = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{T_{vap}} > 0 \text{ augmentation du désordre lors de la vaporisation}$$