

**COMPLÉMENTS SUR LES GRANDEURS STANDARD.
LOI DE HESS**

Les grandeurs standard jouent un rôle particulier et important en thermodynamique chimique. On a vu que :

- la constante d'équilibre $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$ était définie à partir de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ de la réaction ;
- la chaleur Q échangée de façon monobare et monotherme entre un système et une source de chaleur de température T_s est proportionnelle à l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ(T_s)$ d'ailleurs indépendante de T_s dans l'approximation d'Ellingham.

Table des matières

I. Combinaison linéaire d'équations-bilan	1
II. Grandeurs standard de formation	2
1) État standard de référence d'un élément chimique . . .	2
2) Réaction de formation d'une espèce chimique	2
3) Lois de Hess	3

I. Combinaison linéaire d'équations-bilan

Théorème (Combinaison linéaire d'équations - bilan)

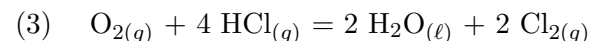
Lorsqu'une équation - bilan (3) est une combinaison linéaire de deux autres équations - bilan (1) et (2), avec les coefficients p et q , c'est à dire si

$$(3) = p \times (1) + q \times (2)$$

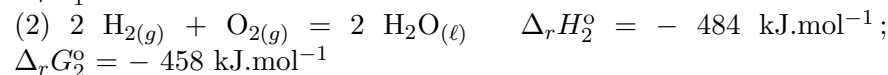
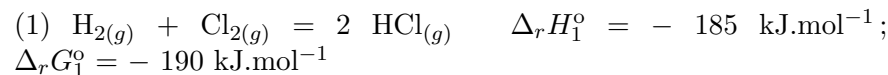
alors les grandeurs standards de réaction à la température T , $\Delta_r X^\circ(T)$ vérifient :

$$\Delta_r X_3^\circ(T) = p \Delta_r X_1^\circ(T) + q \Delta_r X_2^\circ(T)$$

Exemple :



On donne à 25°C les enthalpies standard et enthalpies libres standard des deux réactions ci-dessous :



Déterminer $\Delta_r H^\circ(25^\circ\text{C})$ et $\Delta_r G^\circ(25^\circ\text{C})$ pour la réaction de Deacon.

II. Grandeurs standard de formation

1) État standard de référence d'un élément chimique

Définition (État standard de référence à T)

L'état standard de référence d'un élément chimique à la température T est l'état physique du corps pur simple constitué de l'édifice chimique le plus stable ne renfermant que cet élément, dans son état physique le plus stable à la température T et sous la pression de référence $P^\circ = 1$ bar.

Exemples : quelques états standard de référence à 25°C.

- Élément oxygène O :

- Élément carbone C :

2) Réaction de formation d'une espèce chimique

Définition 1 (Réaction de formation à la température T)

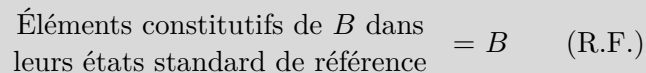
La *réaction de formation* (R.F.) d'un constituant physico - chimique B à une température T donnée est la réaction au cours de laquelle une mole de B est formée à partir des éléments chimiques qui constituent B , *chacun de ces éléments* étant pris dans son état standard de référence à la température T .

Exemples :

À 25°C, quelle est la réaction de formation de $\text{CO}_{2(g)}$? De $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$?
De $\text{H}_2(g)$?

Définition 2 (Grandeur standard de formation)

La **grandeur standard de formation**, notée $\Delta_f X^o(B, T)$ d'un constituant physico-chimique B , à la température T , est la grandeur standard associée à la réaction de formation de B :



On aura donc, par définition :

$$\Delta_f X^o(B, T) \stackrel{\text{déf}}{=} \Delta_r X^o(T) \text{ de la réaction de formation}$$

Remarque :

3) Lois de Hess

Une conséquence du théorème fondamental sur les combinaisons linéaires d'équations bilan est la *loi de Hess* :

Loi de Hess

Toute grandeur standard de réaction $\Delta_r X^o(T)$ associée à une réaction d'équation - bilan :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i B_i = 0$$

peut s'écrire en fonction des *grandeurs standard de formation* des B_i , sous la forme :

$$\Delta_r X^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f X^o(B_i, T)$$

où les $\Delta_f X^o(B_i, T)$ sont les grandeurs standard de formation à la température T des différentes espèces chimiques qui interviennent dans l'équation-bilan de la réaction.

- Loi de Hess pour l'enthalpie :

$$\Delta_r H^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f H^o(B_i, T)$$

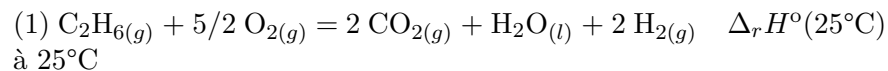
- loi de Hess pour l'entropie :

$$\Delta_r S^o(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f S^o(B_i, T)$$

- loi de Hess pour l'enthalpie libre :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f G^\circ(B_i, T)$$

Vérifions le sur un exemple :



Bilan de ce chapitre

Points du cours à connaître :

- Le théorème des combinaisons linéaires de grandeurs standard.
- Connaître la définition de l'état standard de référence d'un élément, à la température T et la définition d'une réaction de formation. Savoir que $\Delta_f X^\circ(\text{H}_2, T) = \Delta_f X^\circ(\text{O}_2, T) = \Delta_f X^\circ(\text{N}_2, T) = 0$ (et plus généralement pour toute espèce chimique qui correspond à l'état standard de référence d'un élément).
- Connaître la loi de Hess.
- Approximation d'Ellingham.

Exercices à travailler :

- En priorité : 1 et 2
- S'il y a du temps : 4